MAR 14 1931

1931 · NEUE FOLGE · BAND 129 · HEFT 6 bis 9

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

K. Stephan und Marg. Düker: Über das Öl von Eucalyptus dives . . 145

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen
M. Busch und Konrad Schmidt: Über das Verhalten von Ketonhydrazonen gegen Diazoniumsalze 151

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
Paul Pfeiffer, E. Buchholz und O. Bauer: Innere Komplexsalze von Oxyaldiminen und Oxyketiminen 163

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
W. Dilthey und W. Nagel: Zur Kenntnis der Kieselsäuren, II. . 178

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt, W. Braun, R. Dinklage, W. Huthwelker und W. Schommer: Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Salzfarbe positiver Ionen. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, XIII) 189

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg
R. Stollé und W. Brandt: Über N-Diäthylamino-N'-phenylharnstoff 206

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig
Gustav Heller und Theodor Hemmer: Chinonbildung aus Nitroacetaminohydrochinon 207

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig
Gustav Heller: Über die Einwirkung von Brom auf Phenole. (Nach Versuchen von Werner Dietrich, Theodor Hemmer, Horst Kätzel, Erhard Rottsahl und P. G. Zambalos) 211

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Über das Öl von Eucalyptus dives

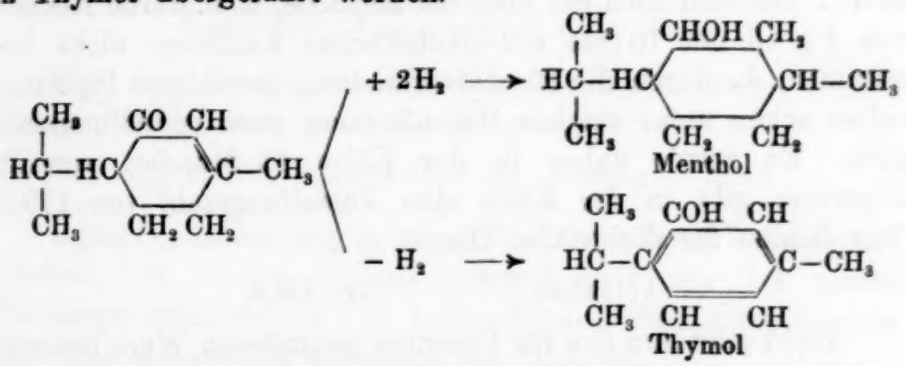
Von **K. Stephan** und **Marg. Düker**

(Eingegangen am 14. Oktober 1930)

In neuerer Zeit hat das ätherische Öl von Eucalyptus dives einige Bedeutung gewonnen, da sich das darin enthaltene Piperiton in Thymol und Menthol umwandeln läßt.[1])

Es gibt vier Varietäten von Eucalyptus dives: A, B, C und E. Nur die Varietät E liefert größere Mengen Piperiton.

Wie aus dem nachstehenden Formelbild ersichtlich, kann Piperiton durch Reduktion in Menthol und durch Oxydation in Thymol übergeführt werden.



Von diesen beiden Reaktionen hat besonders die Darstellung des Thymols technisches Interesse; es sollen Verfahren zu seiner Herstellung in Australien und England ausgeführt werden.

Von der technischen Darstellung von Menthol hat man nichts gehört, nur als Laboratoriumspräparat scheint Menthol aus Piperiton bisher bereitet worden zu sein; doch ist es leicht, durch katalytische Reduktion Thymol in Menthol überzuführen.

Wir haben uns in der nachstehenden Arbeit also vor allem mit der Oxydation zu Thymol beschäftigt. Ferner war es wichtig, das Öl analytisch genau zu durchforschen und die Angaben früherer Bearbeiter nachzuprüfen.

[1]) Schimmel & Co., Ber. **61**, 46 (1928).

Vorprüfung

Es standen uns zwei Proben Öl I und II des Handels zur Verfügung. Da bei der Rohdarstellung unter Zusatz von starker Natronlauge destilliert wird, war es ganz natürlich, daß nur geringe Mengen Ester und Säuren gefunden wurden. Wir fanden folgende Konstanten für die Öle:

Öl I: $d_{20°}$: 0,9194; $n_{D\,15°}$: 1,4858; opt. Drehung: −41,44°.

Öl II: $d_{20°}$: 0,8936; $n_{D\,15°}$: 1,4808; opt. Drehung: −56,80°.

Gildemeister gibt in seinem bekannten Buch[2]) folgende Werte für Öl aus Eucalyptus dives an:

$d_{15°}$: 0,882—0,887; $n_{D\,16°}$: 1,4894;

opt. Drehung: −62,68° bis −72,45°.

Eine Verseifungszahl zur Ermittlung der vorhandenen Ester ließ sich nach der üblichen Methode, d. h. durch Kochen von 1 g Öl mit 10 ccm n/2-alkoholischer Kalilauge nicht bestimmen, da durch die Bisulfitverbindung gereinigtes Piperiton selbst schon unter starker Braunfärbung eine Verseifungszahl gibt. Es wurde daher in der Kälte 48 Stunden verseift. Piperiton gibt in der Kälte eine Verseifungszahl von 119,3. Wir fanden für die beiden Öle:

I: 137,85 II: 136,6.

Zieht man nun den für Piperiton gefundenen Wert, bezogen auf 35 bzw. 34% Piperiton davon ab, so erhält man die wahre Verseifungszahl:

I: 137,85—41,76 = 96,09 V. Z.

II: 136,60—40,56 = 96,04 V. Z.

Um den Alkoholgehalt zu bestimmen, wurde das Öl acetyliert und verseift. Unter Berücksichtigung der Esterzahl des Piperitons wurden folgende Acetylzahlen ermittelt:

I: 109,84 II: 106,09.

Daraus berechnet sich für einen Alkohol der Formel $C_{10}H_{17}OH$ ein Gehalt im ursprünglichen Öl von:

I: 30,46% II: 30,25%.

---

[2]) Die ätherischen Öle, 2. Aufl., III, 301.

Eine Säurezahl wurde in dem Öl nicht gefunden. Ebensowenig enthielt das Öl Phenole. Methoxyl war nicht nachweisbar.

Um das Piperiton zu bestimmen, bedient man sich am besten des Verfahrens von Burgess[3]) mit Bisulfit im Cassiakölbchen, das quantitativ verläuft. Für die vorliegenden Öle ergaben sich auf diesem Weg folgende Werte:

Öl I: 35% Piperiton Öl II: 34% Piperiton.

Die Bestimmung des Ketongehaltes durch Überführen des Ketons in das Semicarbazon ergab:

Öl I: 34,7% Piperiton Öl II: 34% Piperiton.

Das Semicarbazon schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 217°.[4]) Das aus dem Semicarbazon mit verdünnter Schwefelsäure regenerierte Piperiton hatte die Konstanten:

$d_{20°}$: 0,9370; $n_{D\,20°}$: 1,4851; V.Z.: 119,3.

Das aus der Bisulfitverbindung mit Natronlauge wiedergewonnene Piperiton hatte die Konstanten:

$d_{15°}$: 0,9371; $n_{D\,11°}$: 1,488; opt. Drehung: −1,28.[5])

Beide Öle lösten sich in jedem Verhältnis in 90 Vol.-%igem Alkohol. In 80 Vol.-%igem Alkohol tritt nur bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 beider Flüssigkeiten klare Lösung ein. Bei Mehrzusatz opalisiert das Gemisch.

Untersuchung

Da Schimmel & Co. in ihren letzten Berichten[6]) die Vorläufe dieses Öls eingehend untersucht hatten, konnten wir auf die Wiederholung der Untersuchung verzichten. Schimmel & Co. fand darin Furfurol, Pentanol, n-Valeraldehyd, wenig Camphen, Phellandren, p-Cymol, Dipenten und γ-Terpinen.

1 kg der zusammengemischten Öle I und II wurde in der Kälte alkoholisch verseift. Das bei dieser Verseifung nicht

[3]) Gildemeister u. Hoffmann I, 742 (1928).
[4]) Schimmel & Co., 55, 28 (1922) (Schmp. 219—220°).
[5]) Schimmel & Co., Ber. 43, 79 (1910); 56, 194 (1923); 57, 173 (1924).
[6]) Schimmel & Co., Ber. 63, 41 (1930).

angegriffene Öl wurde mit Wasser ausgefällt und mit Kochsalzlösung und Wasser neutral gewaschen. Erhalten wurden 900 g Öl. Dieses wurde bei 12—14 mm Druck fraktioniert und wie folgt aufgefangen:

Nr.	Temp. in °	Druck in mm	Menge in g	$d_{20°}$	α in °	$n_{D\,20°}$	mittl. Sdp. unter Atm.-Druck in °
1.	60	12,5	141	0,8761	−57,43	1,4696	173,5
2.	60—72	12	148	0,8821	−53,44	1,4746	177,5
3.	72—98	12	75	0,8957	−11,01	1,4700	204
4.	98—115	18	78	0,9190	− 6,96	1,4752	221
5.	115—119	18	77	0,9374	− 4,34	1,4781	226
6.	117	20	84	0,9415	− 3,75	1,4835	228
7.	115	16	81	0,9445	− 1,64	1,4843	229
8.	115—118	16	50	0,9445	− 1,16	1,4857	232
9.	115—175	14	12	0,9853	—	1,4968	Zersetzung
10.	175—210	14	12	1,0093	—	1,5050	„

Es verblieb ein Rückstand von 46 g.

Fraktion 1 und 2 enthielten Phellandren. Mit Natriumnitrit und Eisessig wurden in Petrolätherlösung leicht große Mengen von Phellandrennitrit abgeschieden. Mit Rücksicht auf die vorstehend erwähnte Untersuchung von Schimmel & Co. wurden die Terpenfraktionen nicht weiter untersucht.

Um die sauerstoffhaltigen Fraktionen 3—10 zu untersuchen, wurden sie mit Bisulfit ausgeschüttelt und das erhaltene Piperitonbisulfit mit verdünnter Natronlauge zersetzt. Das erhaltene Öl siedete unter 20 mm Druck bei 116—117°. Es wurde nun versucht, dieses Piperiton durch Oxydation in Thymol überzuführen. Mit Kaliumpermanganat, mit Bichromat und Schwefelsäure sowie mit Wasserstoffsuperoxyd wurde ein Resultat nicht erzielt. Leicht gelang die Oxydation aber mit Ferrichlorid. 30 g Piperiton wurden mit einer Lösung von 90 g Ferrichlorid in 80 ccm Eisessig und 300 ccm Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das bei der nun folgenden Wasserdampfdestillation übergehende Ölgemisch bestand zu 90% aus Thymol, das nach der bekannten Methode ermittelt wurde. Aus dem Thymolnatrium ließ sich das Thymol durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure wiedergewinnen. Schmp. 49°.

Es sei noch bemerkt, daß bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung ein brauner Körper erhalten wurde, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 81° schmolz. Er wurde analysiert:

0,1774, 0,1836 g Subst.: 0,4638, 0,4794 g CO_2, 0,1522, 0,1592 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168)	Ber. C 71,43	H 9,52
	Gef. „ 71,25	„ 9,65

Es handelte sich in diesem Körper um Diosphenol, ein Ketophenol, das durch Reduktion von Fehlingscher Lösung identifiziert wurde. Bekanntlich kann man Diosphenol durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck quantitativ in Thymol überführen. Die Ausbeute an Diosphenol ist aber zu gering, um diesen Weg technisch gangbar erscheinen zu lassen.

Zur Untersuchung der in dem Öl enthaltenen Alkohole wurde das von Anton Deppe, Söhne und O. Zeitschel, Hamburg ausgearbeitete Verfahren zur Abtrennung von Alkoholen aus Gemischen angewandt.[7]) Zur Untersuchung wurden 200 g des mit Bisulfit ausgeschüttelten Öls mit gepulverter Borsäure behandelt. Die Ausbeute betrug 4,5%. Es konnte sich entweder um Piperitol oder um Terpinenol-4 handeln, da die physikalischen Konstanten beider Alkohole sich nur wenig voneinander unterscheiden[8]), jedoch gelang es, den Alkohol als Terpinenol-4 zu identifizieren, da er beim Schütteln mit 5prozent. Schwefelsäure in Terpinenterpin überging, das nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 136° schmolz.

Um die Säure kennenzulernen, an welche das Terpinenol eventuell gebunden sein kann, wurden die Verseifungslaugen, die bei der eingangs erwähnten kalten Verseifung erhalten wurden, zur Entfernung der letzten Reste öliger Bestandteile mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es bildete sich ein voluminöser, schwach brauner Niederschlag, der ausgeäthert wurde. Zurückblieb nach dem Verdampfen des Äthers eine dunkelbraune zähe Masse, die über Nacht erstarrte. Die Ausbeute an Rohprodukt

---

[7]) D.R.P. 448418, Kl. 120, Gr. 27.

[8]) Gildemeister u. Hoffmann I, 462, 467 (1928).

betrug 13 g. Die umkrystallisierte Säure schmolz bei 109 bis 112°. Die Bestimmung des Silbersalzes ergab:

0,0337, 0,072 g Subst.: 0,009, 0,0192 g Ag.

$C_{18}H_{33}O_3Ag$ Ber. Ag 26,7 Gef. Ag 26,7, 26,6

Es scheint demnach eine Oxysäure $C_{18}H_{34}O_3$ vorzuliegen.

Zusammenfassung

Das untersuchte Öl von Eucalyptus dives enthielt 35 % Piperiton, das sich mit Ferrichlorid in einer Ausbeute von 90 % zu Thymol oxydieren ließ. Bei neutraler Permanganatoxydation wurde Diosphenol erhalten. Ferner wurde in dem Öl Terpinenol-4 und eine Oxysäure $C_{18}H_{34}O_3$ aufgefunden.

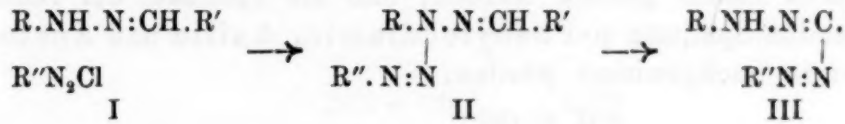
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Über das Verhalten von Ketonhydrazonen gegen Diazoniumsalze

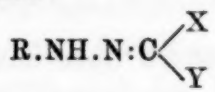
Von **M. Busch** und **Konrad Schmidt**

(Eingegangen am 23. Oktober 1930)

Die Reaktion zwischen Aldehydrazonen und Diazoniumsalzen führt bekanntlich zu Formazylverbindungen. Nach neueren Untersuchungen[1]) vollzieht sich dieser Prozeß in der Weise, daß die Diazoniumverbindung mit der Iminogruppe kuppelt; es entstehen primär Diazohydrazone (II), die bei aliphatischem R als relativ beständige Verbindungen zu fassen sind, bei aromatischem R sich aber sofort in die Formazylverbindung umlagern. Der Vorgang kommt in folgenden Formeln zum Ausdruck:



Aus Ketonhydrazonen

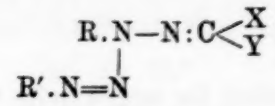


entstehen Formazylverbindungen, wenn X oder Y durch leicht abspaltbare Atomgruppen (wie COOH, COR) vertreten sind, während über das Verhalten der übrigen Ketonhydrazone, in denen also X wie Y durch Alkyl besetzt sind, soviel wir sehen, noch keine Angaben vorliegen, obwohl auch hier das Einsetzen einer Kupplungsreaktion unschwer erkennbar ist.

---

[1]) Vgl. Busch u. Pfeiffer, Ber. **59**, 1162 (1926); ferner Busch u. Richard Schmidt, Ber. **63**, 1950 (1930).

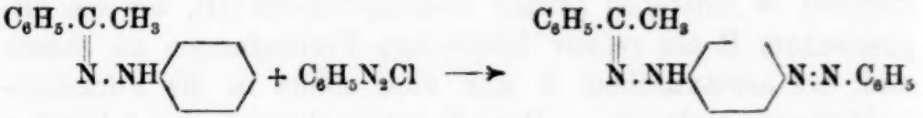
Nach unseren (oben angedeuteten) Erfahrungen hätte man erwarten sollen, daß Diazohydrazone als solche anfallen würden,



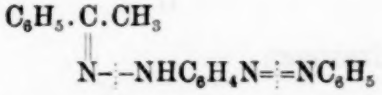
da ihre Umlagerung zur Formazylform nicht möglich ist.

Wir haben für unsere Versuche zunächst Hydrazone des Acetophenons herangezogen. Während nach v. Pechmann[1]) die Formazylsynthese am besten in alkalischem Medium, also mit Diazotaten, vorgenommen wird, werden Acetophenonhydrazone unter dieser Bedingung kaum angegriffen, dagegen setzt die Kupplung mit Diazoniumsalz sofort ein. Der Prozeß kann nach 2 Richtungen verlaufen, die vorwiegend durch die Natur des Diazoniumsalzes bestimmt werden.

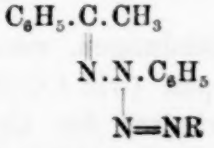
1. Die Diazoniumverbindung greift im Kern des Arylhydrazons an, führt also zu Hydrazon–Azoverbindungen, z. B.



Die Konstitution der resultierenden Azokörper konnte dadurch sicher gestellt werden, daß als Produkte der reduzierenden Spaltung p-Phenylendiamin, Anilin und Acetophenon nachgewiesen wurden:



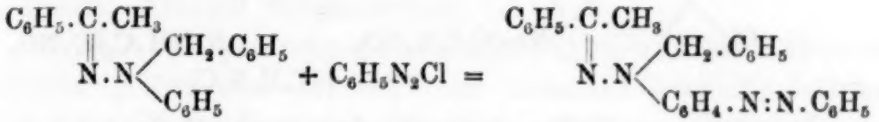
Ob der Kupplungsprozeß über das Diazohydrazon



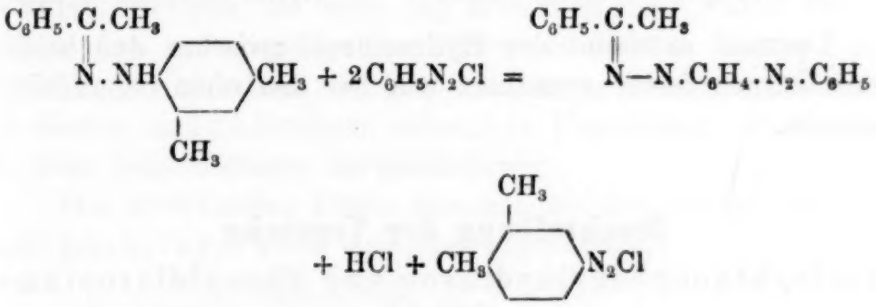
führt, wie man nach unseren Erfahrungen bei den Aldehydrazonen wohl vermuten könnte, scheint sehr zweifelhaft; abgesehen davon, daß es trotz mannigfacher dahinzielender Versuche nicht gelungen ist, ein derartiges Zwischenprodukt zu

[1]) Ber. 27, 1690 (1894).

fassen, spricht gegen solche Annahme auch die Tatsache, daß das Benzylphenylhydrazon des Acetophenons in ganz analoger Weise mit Diazoniumsalz kuppelt:

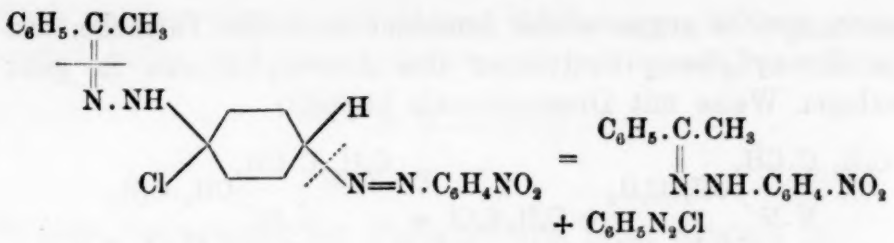


Bei p-substituiertem Phenylhydrazon erfolgt die Kupplung normalerweise in Orthostellung; wird aber der Eingriff der Diazoniumverbindung durch Besetzung der Para- und einer Ortho-Stellung erschwert, so wird das Hydrazin herausgeworfen und die Diazoniumverbindung tritt an seine Stelle; es findet also gleichsam eine Vertauschung der Rollen zwischen den beiden Stickstoffpaaren statt; die Reaktion bleibt aber hierbei nicht stehen, sondern das Phenylhydrazon kuppelt weiter mit Diazoniumsalz, so daß wieder das obenerwähnte Benzol-azo-hydrazon als Endprodukt erscheint. Die Reaktion kommt in folgender Gleichung zum Ausdruck:



Sehr bemerkenswert ist bei diesem Vorgang, daß die offenbar vorliegende Erschwerung des Kupplungsprozesses bei o- und p-substituiertem Phenyl sich im Herauswerfen des hier der Kupplung schwer zugänglichen Hydrazins geltend macht.

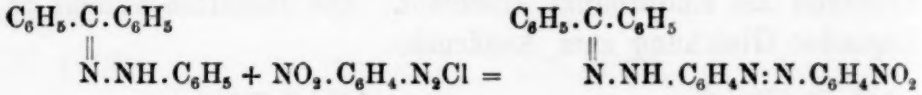
2. Nitriertes Diazoniumsalz scheint nach unseren Beobachtungen den Hydrazinrest stets zu verdrängen und sich an seine Stelle zu setzen. So erhielten wir sowohl bei Mono- wie Dinitrophenyldiazoniumchlorid die entsprechenden Nitrophenylhydrazone des Acetophenons. Nach der heutigen Auffassung über den Verlauf des Kupplungsprozesses dürfte das intermediär entstehende Additionsprodukt aus Hydrazon und Diazoniumsalz folgendermaßen zerlegt werden:



In gewissen Fällen kuppelt das neue Hydrazon dann weiter.

Offenbar liegen hier die energetischen Verhältnisse günstiger für die Bildung des Nitrophenylhydrazons.

Das Phenylhydrazon des Desoxybenzoins schließt sich in seinem Verhalten dem des Acetophenons an, während das Benzophenonphenylhydrazon mit Phenyldiazoniumsalz nur in minimalem Betrage kuppelte und Nitrophenyldiazoniumchlorid das entsprechende Azohydrazon lieferte, also das Hydrazin hier nicht zu verdrängen vermag:



Darnach erscheint der Hydrazinrest zwischen den beiden Benzolkernen fester verankert wie bei den oben behandelten Ketonen.

Beschreibung der Versuche

Acetophenonphenylhydrazon und Phenyldiazoniumchlorid

Um gegenüber den Aldehydrazonen ein vergleichbares Resultat zu bekommen, haben wir zunächst nach der von v. Pechmann[1]) bei Benzalphenylhydrazon angegebenen Methode in alkalischer, verdünnt alkoholischer Lösung gearbeitet. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich zwar schwach rot, das Hydrazon wurde aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fast quantitativ zurückgewonnen. Die weiteren Kuppelungsversuche lehrten, daß man am besten das Diazoniumsalz in reinem Alkohol (96%) zur Einwirkung bringt und Wasserzusatz den quantitativen Verlauf der Kuppelung sehr ungünstig

[1]) Ber. 27, 1690 (1894).

beeinflußt. Wir haben infolgedessen bei den folgenden Versuchen die Verwendung von festem Diazoniumchlorid vorgezogen und die Reaktion in Alkohol, oder meist noch besser in Benzol–Alkohol vorgenommen.

4,2 g Acetophenon-phenylhydrazon wurden in 130 ccm Alkohol gelöst und bei −5° die ebenfalls gekühlte Lösung von 2,8 g Phenyldiazoniumchlorid in 50 ccm Alkohol hinzugegeben. Dabei färbt sich die Flüssigkeit tief dunkelviolett; nach einiger Zeit, während der die Temperatur langsam auf 10—15° ansteigen kann, hat sich das salzsaure Salz des entstandenen Azofarbstoffes als mikrokrystallines, dunkelgrün schillerndes, beim Verreiben dunkelbraunes Pulver abgeschieden. Ausbeute 4 g. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Wasser der Rest des Kuppelungsproduktes als brauner Niederschlag aus, der sich als verunreinigte Farbbase erwies, deren Salze durch Wasser sehr leicht zerlegt werden. Wird das oben erwähnte schwarze Hydrochlorid mit Wasser übergossen, so entsteht sofort die gelbe Base, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem sie sich mit bräunlich-roter Farbe löst, in glänzenden, orangegoldgelben Blättchen anfällt. Schmp. 161°. Löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in Aceton und Chloroform, schwer in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichrot.

Die analytischen Daten stimmen mit den für das Benzolazo-phenylhydrazon des Acetophenons,

$$C_6H_5.C.CH_3$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4.N{:}NC_6H_5$$

berechneten überein.

0,1305 g Subst.: 0,3631 g CO_2, 0,0704 g H_2O. — 0,1037 g Subst.: 16,6 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{20}H_{18}N_4$	Ber. C 76,43	H 5,7	N 17,83
	Gef. „ 75,88	„ 6,03	„ 18,07

Molekulargewichtsbestimmung in Aceton nach der Siedemethode:

0,252 g Subst. in 34,86 g Aceton: d = 0,04.

Ber. M = 314 Gef. M = 307.

Sehr gut und schneller läßt sich das Azohydrazon erhalten, indem man das Acetophenonphenylhydrazon in der etwa 10fachen Gewichtsmenge Benzol unter Zugabe von wenig

Alkohol löst, auf 0° abkühlt und die konz. alkoholische Lösung der äquivalenten Menge Diazoniumchlorid einlaufen läßt. Dabei kommt das dunkelgrüne Salz der Azoverbindung alsbald zur Abscheidung, ist aber noch mit wechselnden Mengen Diazoniumsalz verunreinigt. Ausbeute etwa 50 % der berechneten. Man löst das Salz in Alkohol, gibt Ammoniak hinzu, fällt die gelbe Base mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Aus der von Azosalz abfiltrierten Reaktionsflüssigkeit wird durch Äther ein bräunliches Salz zur Abscheidung gebracht, das im wesentlichen aus salzsaurem Phenylhydrazin besteht, ein Zeichen, daß die mangelhafte Ausbeute an Azoverbindung durch teilweise hydrolytische Spaltung des Hydrazons bedingt ist.

Durch den Eintritt der Azogruppe in das Hydrazon erscheint letzteres erheblich stabilisiert. Während das Hydrazon sich in kurzer Zeit zersetzt unter Hinterlassung einer dunklen, harzigen, nach Acetophenon riechenden Masse, ist das Azoderivat unbegrenzt haltbar. Erst beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure macht sich das Einsetzen der hydrolytischen Spaltung durch den Acetophenongeruch bemerkbar.

Löst man die gelbe Azobase in Alkohol und gibt alkoholische Salzsäure im Überschuß hinzu, so krystallisiert auf Zusatz von Äther das Hydrochlorid als schwarzbraunes, violett schimmerndes, mikrokrystallines Pulver aus.

0,1543 g Subst.: 0,0615 g AgCl.

$C_{20}H_{18}N_4.HCl$ Ber. Cl 10,15 Gef. Cl 9,86

Reduktion. Wird der Azokörper in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt, so verschwindet bei gelindem Erwärmen die violette Farbe des Salzes in wenigen Minuten. Beim Abkühlen der hellgelben Lösung kommt das Zinndoppelsalz einer Base zur Abscheidung, die nach dem Zerlegen des Salzes mit Lauge und Umkrystallisieren aus Ligroin in schwach rosa gefärbten Blättchen anfällt und als p-Phenylendiamin erkannt wurde. In der Reaktionsflüssigkeit waren außerdem Anilin und Acetophenon nachzuweisen.

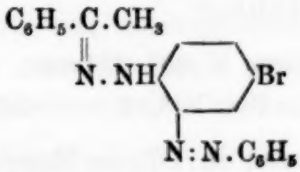
Acetophenon-p-bromphenylhydrazon und Phenyldiazoniumchlorid

2,9 g Hydrazon wurden in 15 ccm Benzol gelöst, 1 ccm Alkohol hinzugefügt, auf 0° abgekühlt und nun die gleichfalls

gekühlte alkoholische Lösung von 2,8 g Diazoniumsalz zugegeben. Nach Verlauf einer Stunde wurde durch Äther das Hydrochlorid der entstandenen Azoverbindung ausgefällt; es bildet ein grünschwarzes Pulver, das beim Übergießen mit verdünntem Ammoniak eine gelbe Base lieferte. Letztere krystallisiert aus Alkohol, in dem sie sich schwer löst, in goldgelben Nadeln vom Schmp. 183°.

Die Besetzung der p-Stellung macht sich darin geltend, daß die Ausbeute an Azoverbindung hinter der beim Phenylhydrazon gewonnenen weit zurücktrat und viel Hydrazon unverändert blieb.

Es liegt das 1-Benzolazo-4-brom-phenyl-hydrazon des Acetophenons



vor.

0,0890 g Subst.: 11,2 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{20}H_{17}N_4Br$ Ber. N 14,24 Gef. N 14,21

Acetophenon-as-m-xylylhydrazon und Phenyldiazoniumchlorid

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß hier 2 Mol Diazoniumsalz in Reaktion treten, haben wir dementsprechend den Ansatz gemacht.

5 g Hydrazon wurden in etwa 20 ccm Benzol gelöst und bei −5° die alkoholische Lösung von 7 g Diazoniumsalz zugegeben. Der Farbenumschlag nach dunkel rotviolett zeigt an, daß die Reaktion sofort einsetzt, gleichzeitig machte sich geringe N-Entwicklung bemerkbar. Nach etwa 2 Stunden wurde die Reaktionsflüssigkeit mit einigen Tropfen alkoholischer HCl und dem gleichen Volumen Äther versetzt, worauf das Salz der entstandenen Azoverbindung als fast schwarzes Krystallpulver anfällt. Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte gelbe Base krystallisierte aus Alkohol in goldgelben Blättchen vom Schmp. 161°, die sich als identisch erwiesen mit dem oben beschriebenen Benzol-azo-phenylhydrazon des Acetophenons.

Acetophenon-benzyl-phenylhydrazon und Phenyldiazoniumchlorid

Darstellung des Hydrazons: 2 g Acetophenon werden mit dem gleichen Volumen Alkohol und der äquivalenten Menge as-Benzylphenylhydrazin unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig zusammengebracht. Das nach etwa einstündigem Stehen der Reaktionsflüssigkeit durch Wasser als dickflüssiges Öl abgeschiedene Hydrazon erstarrt nach einiger Zeit krystallin. Es bildet lange, schwach gelbliche Nadeln, die sich sehr leicht in Benzol, weniger in Alkohol und ziemlich schwer in Petroläther lösen. Der Schmelzpunkt lag unscharf gegen 58°. Im Gegensatz zum nicht benzylierten Derivat ist das vorliegende Hydrazon unbegrenzt haltbar.

0,1208 g Subst.: 10,0 ccm N (20°, 737 mm).

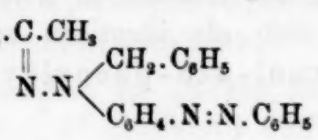
$C_{21}H_{20}N_2$ Ber. N 9,26 Gef. N 9,35

2 g Hydrazon wurden in 20 ccm Benzol unter Zugabe von 1 ccm Alkohol aufgenommen, auf −10° abgekühlt und 1,2 g Diazoniumsalz in Alkohol eingegossen. Die Flüssigkeit ließen wir nun langsam auf Zimmertemperatur sich erwärmen, wobei nur eine minimale Stickstoffentwicklung zu bemerken war. Nachdem die dunkelrote Lösung darauf mit dem gleichen Volumen Äther versetzt worden war, kamen dunkelrote, derbe Krystalle zur Abscheidung, die sich als das Hydrochlorid des Kuppelungsproduktes erwiesen. Da die als rotgelbes Öl anfallende Azobase wenig Neigung zum Krystallisieren zeigte, haben wir das aus Alkohol–Äther umkrystallisierte Chlorhydrat analysiert; es wurde in schönen, hellroten Krystallen gewonnen.

0,1457 g Subst.: 15,9 ccm N (19°, 738 mm). — 0,201 g Subst.: 0,0680 g AgCl.

$C_{27}H_{24}N_4.HCl$	Ber. N 12,7	Cl 8,06
	Gef. „ 12,39	„ 8,36

Es liegt also das normale Kuppelungsprodukt, das Benzolazobenzyl-phenylhydrazon des Acetophenons vor:



Acetophenon-phenylhydrazon und Nitro-phenyldiazoniumchlorid

Die Komponenten wurden unter entsprechender Kühlung in alkoholischer Lösung zusammengebracht, wobei die Lösung sich sofort rot färbte und Stickstoffentwicklung deutlich bemerkbar war. Nachdem die Flüssigkeit noch einige Zeit gestanden hatte, wurde Wasser bis zur Trübung hinzugegeben, worauf rotbraune, verfilzte Nädelchen ausfielen, die beim Umkrystallisieren aus Benzol in lebhaft glasglänzenden, braunen Nadeln erschienen. Schmp. 184°. Das Produkt erwies sich identisch mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Acetophenons. $C_6H_5.C(:N.NH—C_6H_4.NO_2).CH_3$, von dem zum Vergleich eine Probe aus Acetophenon und p-Nitrophenylhydrazin hergestellt wurde. Auch ergab eine zur Kontrolle durchgeführte N-Bestimmung den erwarteten Wert.

0,0884 g Subst.: 12,6 ccm N (23°, 733 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 15,85

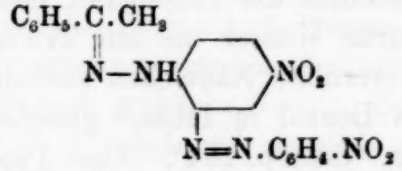
Ganz analog verlief die Reaktion zwischen Acetophenon-p-bromphenylhydrazon und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid, die wir in Benzol–Alkohol vornahmen. Nachdem die bald einsetzende N-Entwicklung beendet, wurde die Reaktionsflüssigkeit mit reichlich Wasser durchgeschüttelt, die Benzollösung abgehoben, mit Pottasche getrocknet und mit Petroläther versetzt, worauf bald braunrote Nadeln auskrystallisierten; sie erwiesen sich bromfrei und identisch mit Acetophenon-p-nitrophenylhydrazon.

Bei der Einwirkung von p-Nitrophenyldiazoniumchlorid auf Acetophenon-as-m-xylylhydrazon, die wir in der gleichen Weise, wie beim vorigen Versuch einleiteten, fielen aus der Benzollösung dunkelrote Nadeln an, die von den gebräuchlichen Solventien kaum aufgenommen wurden. Nur aus siedendem Nitrobenzol ließen sie sich umkrystallisieren und wurden auf diese Weise in Blättchen von kupferbronzeähnlichem Aussehen gewonnen; sie begannen bei 290° zu sintern und waren bei 300° geschmolzen. Die aus 5 g Hydrazon erhaltene Menge war leider so gering, daß sie nur zu einer N-Bestimmung ausreichte.

0,068 g Subst.: 12,2 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_6$ Ber. N 20,79 Gef. N 20,1

Nach dem N-Gehalt zu schließen, dürfte bei dem vorliegenden Prozeß das intermediär entstandene Nitrophenylhydrazon einen weiteren Azorest aufgenommen haben und das Nitrobenzol-azo-nitrophenylhydrazon



vorliegen, doch sei diese Formulierung mangels näherer Untersuchung mit Vorbehalt gegeben.

Das Xylylhydrazon nimmt demnach auch hier wieder eine Ausnahmestellung ein (s. oben), die um so auffallender, als die in der 2. Phase der Reaktion einsetzende Kuppelung in der weniger begünstigten Orthostellung erfolgen muß.

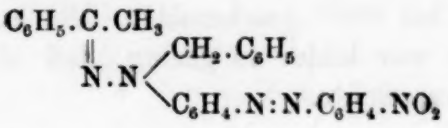
Acetophenon-benzylphenylhydrazon und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid

3 g Hydrazon wurden in 70 ccm absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung auf −5° abgekühlt und die ebenfalls gekühlte alkoholische Suspension von 1,9 g Diazoniumchlorid langsam eingetragen. Nach Verlauf einer Stunde hatten sich aus der roten Lösung, die geringe Stickstoffentwicklung zeigte, dunkel rotbraune Krystalle abgeschieden (1,5 g). Leicht löslich in Aceton, erheblich schwerer in Alkohol und Benzol. Aus der mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzten Lösung in Aceton kommen beim Verdunsten des Acetons metallisch glänzende, braunrote Nädelchen zur Abscheidung, die bei 128° erweichen und bei 130° schmelzen.

0,1158 g Subst.: 16,4 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{27}H_{23}O_2N_5$ Ber. N 15,57 Gef. N 15,8

Der Analyse zufolge liegt das Nitrophenylazoderivat des angewandten Hydrazons



vor. Es hat also auch die Nitrodiazoniumverbindung das sekundäre Hydrazin nicht zu verdrängen vermocht.

Acetophenon-phenylhydrazon und m-Dinitrophenyldiazoniumsulfat

Eine Lösung von 2,9 g Diazoniumsulfat in Eisessig wurde unter Kühlung in eine gleiche Lösung von 2,1 g Hydrazon gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rotviolett und bald beginnt eine schwache N-Entwicklung. Nach 2 Stunden wurde die Lösung mit reichlich Wasser versetzt, wodurch ein rotbraunes Produkt gefällt wurde. Es löst sich leicht in Aceton und Chloroform, auch ziemlich leicht in siedendem Benzol, schwer in Alkohol. Aus Benzol krystallisiert es in feinen, dunkelbraunen Nadeln vom Schmp. 234°. Der N-Gehalt entspricht dem des erwarteten Dinitrophenylhydrazons

$$C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_3(NO_2)_2).CH_3$$

0,1194 g Subst.: 20,0 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 18,66 Gef. N 18,67

Mit Benzophenon-phenylhydrazon tritt Phenyldiazoniumchlorid nur schwer in Reaktion; die Flüssigkeit färbte sich zwar nach einiger Zeit rotbraun, aber das Hydrazon wurde fast quantitativ zurückgewonnen.

Erheblich besser kuppelte Benzophenonphenylhydrazon mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid.

Es erwies sich auch hier sehr günstig, das Hydrazon in Benzol zu lösen und das Diazoniumsalz in Alkohol hinzuzufügen. Die beim Durchschütteln der Reaktionsflüssigkeit mit reichlich Wasser sich absetzende Benzolschicht lieferte nach dem Trocknen mit Pottasche auf Zusatz von Petroläther das Kuppelungsprodukt in prächtigen, blutroten, violett metallisch glänzenden, blättrigen Krystallen. Ausbeute etwa 30%. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol. Schmelzpunkt 194—196°.

Der N-Gehalt entspricht dem des Nitrobenzol-azo-hydrazons

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N.NH.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.NO_2 \end{array}$$

0,140 g Subst.: 20,4 ccm N (22°, 737 mm).

$C_{25}H_{19}O_2N_5$ Ber. N 16,6 Gef. N 16,4

Desoxybenzoin-phenylhydrazon und Phenyldiazoniumchlorid

Den Kuppelungsprozeß ließen wir zwischen äquimolekularen Mengen der Komponenten wieder in Benzol–Alkohol vor sich gehen. Aus der durch wiederholtes Behandeln mit Wasser vom Alkohol befreiten Benzollösung fielen auf Zusatz von Petroläther goldgelbe Nadeln an; sie schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 138°. Ausbeute gering.

Der N-Bestimmung zufolge hat das Hydrazon einen Benzolazorest aufgenommen; der Verbindung ist also folgende Formel zu erteilen:

$$C_6H_5.C.CH_2.C_6H_5$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4.N{:}N.C_6H_5$$

0,1335 g Subst.: 17,2 ccm N (25°, 730 mm).

$C_{26}H_{22}N_4$ Ber. N 14,35 Gef. N 14,31

Bei der Einwirkung von p-Nitrophenyldiazoniumchlorid auf Desoxybenzoin-phenylhydrazon, die in der gleichen Weise wie oben eingeleitet wurde, entstand in einer Ausbeute von etwa 30 % der berechneten das Nitrophenylhydrazon des Desoxybenzoins

$$C_6H_5.C.CH_2.C_6H_5$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4.NO_2$$

Die in bekannter Weise aus der benzolischen Reaktionsflüssigkeit mittels Petroläther zur Abscheidung gebrachte Azoverbindung wurde nochmals aus Benzol–Petroläther umkrystallisiert und so in roten Nadelbüscheln erhalten, die schönen blauvioletten Oberflächenglanz zeigen. Leicht löslich in Aceton, auch leicht in Benzol, erheblich schwerer in Alkohol; aus letzterem krystallisiert die Substanz in Blättchen, die in Farbe der Chromsäure ähneln. Schmp. 160°. Das zum Vergleich aus Desoxybenzoin und p-Nitrophenylhydrazin dargestellte Hydrazon zeigte die gleichen Eigenschaften.

0,1792 g Subst.: 20,0 ccm N (17°, 735 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,65 Gef. N 12,7

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Innere Komplexsalze von Oxyaldiminen und Oxyketiminen

Von **Paul Pfeiffer, E. Buchholz** und **O. Bauer**

(Eingegangen am 17. November 1930)

Bei der Einwirkung von Nickelsalzen auf o-Oxyaldehyde in wäßrig-ammoniakalischer Lösung erhielten wir zu unserer Überraschung statt der innerkomplexen Nickelsalze der o-Oxyaldehyde Salze der o-Oxyaldimine, indem der Aldehydsauerstoff durch die Imingruppe = NH ersetzt wurde. Wir fanden dann beim Studium der Literatur, daß Beobachtungen ähnlicher Art schon aus älterer Zeit vorliegen, aber anscheinend vergessen worden sind.

Ettling[1]) beschreibt im Jahre 1840 die Einwirkung von Kupferacetat und Ammoniak auf Salicylaldehyd und zeigt, daß das erhaltene dunkelgrüne Kupfersalz identisch mit dem Produkt aus Kupferacetat, Ammoniak und „Hydrosalicylamid“ $HO.C_6H_4.CH(N{=}CH.C_6H_4OH)_2$ ist. Er gibt dem Kupfersalz auf Grund seiner an sich richtigen Analysen eine recht komplizierte Formel, die 1899 von Delépine[2]) wesentlich vereinfacht wurde. Nach Delépine liegt die Verbindung

$$Cu(O.C_6H_4.CH{=}NH)_2$$

vor; es gelang ihm, entsprechende Kupfersalze mit Methylamin und Benzylamin zu erhalten:

$Cu(O.C_6H_4.CH{=}N.CH_3)_2$	$Cu(O.C_6H_4.CH{=}N.CH_2.C_6H_5)_2$
dunkelgrüne Nadeln	olivgrünes Krystallpulver

Inzwischen hatte Schiff[3]) im Jahre 1869 bei seinen Untersuchungen über die „Schiffschen Basen“ durch direkte

[1]) Ann. Chem. **35**, 265 (1840). Es wird hier auch ein dem Cu-Salz analoges Fe-Salz beschrieben.

[2]) Bull. (3) **21**, 944 (1899).

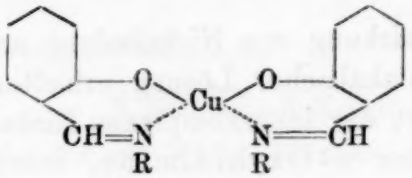
[3]) Ann. Chem. **150**, 197 (1869).

Einwirkung von primären Aminen auf Kupfersalicylaldehyd (bei Ausschluß von Wasser) ebenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel:

$$Cu(O.C_6H_4.CH{=}N.R)_2$$

dargestellt, sich aber um die Konstitutionsaufklärung der Ettlingschen Verbindung nicht weiter bemüht.

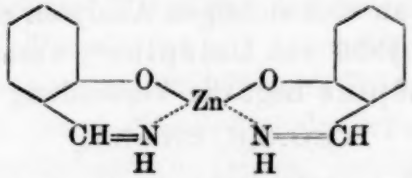
Die Eigenschaften all dieser Kupfersalze, ihre grüne Farbe, ihre Unlöslichkeit in Wasser, ihre große Stabilität usw. weisen unzweideutig darauf hin, daß wir es hier mit inneren Komplexsalzen der allgemeinen Formel



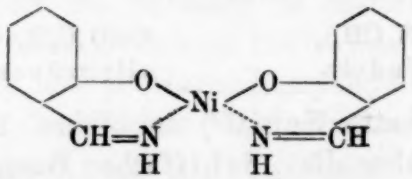
zu tun haben.

Dem Kupfer stellen sich nach unserem Befund (im Verhalten ihrer Salze gegen Salicylaldehyd und Ammoniak) ganz die beiden Metalle Zink und Nickel, die im periodischen System das Kupfer einrahmen, an die Seite.

Läßt man die heißen, wäßrig-ammoniakalischen Lösungen von Salicylaldehyd und Zinkacetat aufeinander einwirken, so entsteht recht glatt das gelblich gefärbte, in Pyridin leicht lösliche Imin-Zinksalz der Formel



Das entsprechende Imin-Nickelsalz



,

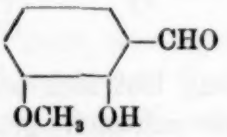
das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Salicylaldehyd, wäßrigem Ammoniak und Nickelacetat bildet, krystallisiert aus Pyridin in schönen, roten, goldglänzenden Nädelchen, deren Farbe, Unlöslichkeit in Wasser, gute Löslichkeit in

Chloroform und Alkohol zeigt, daß hier ein typisches inneres Komplexsalz vorliegt.

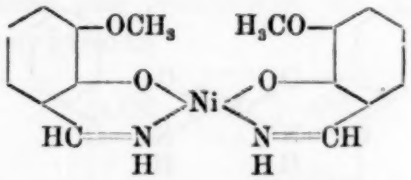
Abweichend von den Salzen des Kupfers, Nickels und Zinks verhalten sich die Salze des Calciums und Magnesiums gegen Salicylaldehyd und Ammoniak. Es findet keine Iminbildung statt, vielmehr entstehen die normalen Salze:

$$Ca(O.C_6H_4.CHO)_2 \quad \text{und} \quad Mg(O.C_6H_4.CHO)_2$$

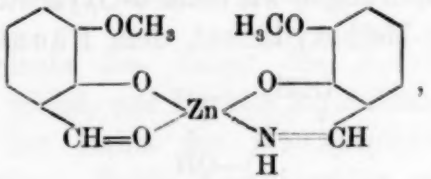
Von den Derivaten des Salicylaldehyds wurde nur das ortho-Vanillin



auf seine Komplexsalzbildung hin untersucht. Es ließ sich auch hier wieder glatt ein innerkomplexes, braungefärbtes Imin-Nickelsalz



darstellen. Ein entsprechendes Imin-Zinksalz konnten wir aber nicht erhalten. Vielmehr entstand bei der Einwirkung von Zinkacetat und wäßrigem Ammoniak auf o-Vanillin eine Zinkverbindung, die auf 1 Atom Zink nur 1 Atom Stickstoff enthielt. Die Analyse stimmt recht gut auf die Formel:

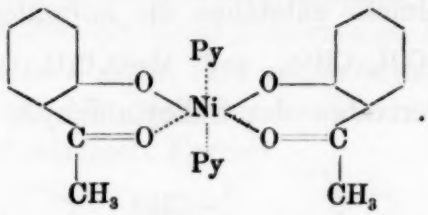


nach der wir es mit einem Übergangsglied zwischen dem Zinksalz des ortho-Vanillins selbst und seines Imins zu tun haben.

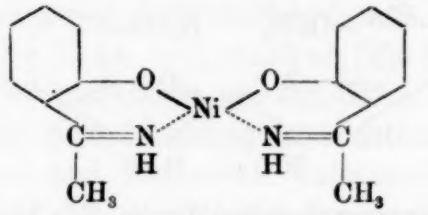
Etwas eingehender haben wir dann das Verhalten der o-Oxyketone gegen Nickelsalze und wäßriges Ammoniak studiert.

Läßt man auf o-Oxyacetophenon bei gewöhnlicher Temperatur verdünntes Ammoniak und Nickelacetat einwirken,

so entsteht ein gelbgrünes Komplexsalz, das aus Pyridin in schönen, gelbgrünen Blättchen oder mehr prismatischen Gebilden krystallisiert. Es liegt hier die Pyridinverbindung des inneren Nickelkomplexsalzes des o-Oxyacetophenons selbst vor, eine Iminbildung hat also nicht stattgefunden:

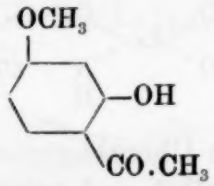


Diese Nickelverbindung löst sich leicht in konzentriertem wäßrigem Ammoniak mit schwach grünlicher Farbe[1]); läßt man diese Lösung kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so setzen sich rote Krystalle ab, in denen wir das innerkomplexe Nickelsalz des o-Oxyacetophenon-imins:



vor uns haben. Dieses Imin-Komplexsalz krystallisiert aus Pyridin in dunkelroten Krystallen, die völlig pyridinfrei sind, ein Zeichen, daß das Nickelatom im Imin-Komplexsalz weniger freie Restaffinität besitzt als im N-freien Komplexsalz.

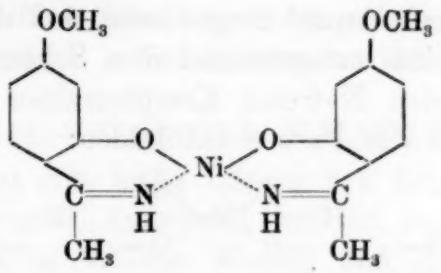
Ähnliche Erfahrungen wie beim o-Oxyacetophenon machten wir bei seinem p-Methoxyderivat, dem Päonol



Wieder erhielten wir mit Nickelsalzen und verdünntem Ammoniak ein stickstofffreies grünes Produkt, welches sowohl Pyridin wie Anilin zu addieren vermag, während mit Nickel-

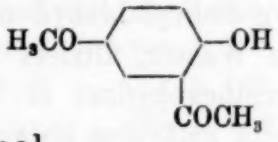
[1]) Läge ein gewöhnliches Nickelsalz vor, so müßte die Lösungsfarbe hellviolett sein.

salzen und konz. wäßrigem Ammoniak (namentlich in der Wärme) ein schön orange gefärbtes innerkomplexes Nickeliminsalz der Formel:

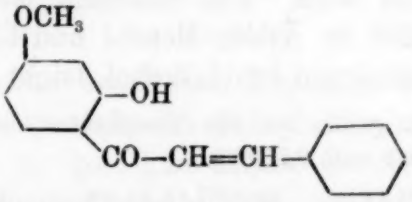


entstand, welches sich zwar aus Pyridin und Anilin gut umkrystallisieren läßt, aber weder Pyridin noch Anilin zu addieren vermag. Die Imingruppen beanspruchen also so starke Restaffinitäten des Nickelatoms, daß für weitere Addenden keine Affinität mehr zur Verfügung steht.

Dem Päonol schließen sich in ihrem Verhalten gegen wäßriges Ammoniak und Nickelsalze der Monomethyläther des Acetohydrochinons



und das Benzalpäonol

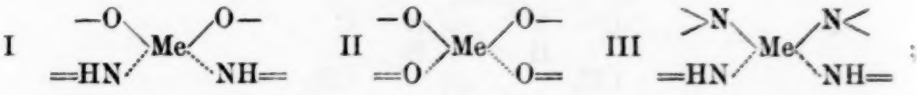


an. Das Nickelsalz des Imins des Acetohydrochinonmethyläthers bildet, aus Pyridin krystallisiert, rote Prismen, das Nickelsalz des Imins des Benzalpäonols rostbraune, kleine Kryställchen. Beide Komplexsalze scheiden sich aus Pyridin völlig pyridinfrei aus, ganz in Übereinstimmung mit den übrigen Nickel-Imin-Komplexsalzen.

Als wesentliches Ergebnis der vorliegenden Arbeit sei hervorgehoben, daß sich die o-Oxyaldehyde und o-Oxyketone leicht in Innerkomplexsalze der o-Oxyaldimine und o-Oxyketimine überführen lassen, und zwar unter Bedingungen — in wäßrig-ammoniakalischer Lösung —, unter denen die Imine

sonst nicht beständig zu sein pflegen. Die innere Komplexsalzbildung stabilisiert also die Aldimine und Ketimine in erheblichem Maße.

Dann sei noch darauf hingewiesen, daß die inneren Komplexsalze der Imine, entsprechend dem Schema I, den Übergang zwischen den N-freien Komplexsalzen der Formel II und den O-freien der Formel III bilden:



zu den letzteren gehören bekanntlich die Chlorophylle und der Blutfarbstoff.

Versuchsteil

a) Verbindungen des Salicylaldehyds (Bauer)

1. Salicylaldehyd-calcium, $(C_7H_5O_2)_2Ca, 2H_2O$

Man erwärmt 0,6 g Salicylaldehyd mit 8 ccm 6,3 prozent. Ammoniak und 20 ccm Wasser, filtriert und fügt die Lösung von 1,1 g Calciumchloridhexahydrat in 5 ccm Wasser hinzu. Es krystallisiert ein gelb gefärbtes Salz aus, das über Chlorcalcium getrocknet wird. Die Substanz ist völlig stickstofffrei. Fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, etwas löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, leicht löslich in Pyridin.

0,4841 g Subst. gaben bei der Temperatur des siedenden Toluols einen Gewichtsverlust von 0,0505 g.

$(C_7H_5O_2)_2Ca, 2H_2O$ Ber. H_2O 11,32 Gef. H_2O 10,43

0,1540 g wasserfreies Salz gaben 0,0311 g CaO.

$(C_7H_5O_2)_2Ca$ Ber. Ca 14,20 Gef. Ca 14,43

2. Salicylaldehyd-magnesium, $(C_7H_5O_2)_2Mg, 2H_2O$

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Calciumsalzes der Reihe; man nimmt auf 0,6 g Salicylaldehyd 1,2 g Magnesiumsulfat. Gelbe Krystalle, die neben Chlorcalcium getrocknet werden. Das Salz ist völlig stickstofffrei; es ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Benzol und Pyridin.

0,5494 g Subst. gaben bei der Temperatur des siedenden Toluols einen Gewichtsverlust von 0,0689 g.

$(C_7H_5O_2)_2Mg$, $2H_2O$ Ber. H_2O 11,91 Gef. H_2O 12,54

0,2248 g wasserfreies Salz gaben 0,0348 g MgO.

$(C_7H_5O_2)_2Mg$ Ber. Mg 9,13 Gef. Mg 9,34

3. Salicylaldiminzink, $(C_7H_6ON)_2Zn$, H_2O

Man versetzt eine heiße Lösung von 0,6 g Salicylaldehyd in 10 ccm 25 prozent. Ammoniak mit der heißen Lösung von 0,5 g Zinkacetat in 2,5 ccm Wasser und gibt noch 10 ccm Wasser hinzu. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Salicylaldiminzink in gelblichen Krystalldrusen aus. Man wäscht sie mit Wasser und trocknet sie im Vakuum neben Chlorcalcium. Die Verbindung löst sich leicht in Pyridin; beim Erkalten der heißen, konz. Pyridinlösung krystallisieren schöne, kompakte, gelbliche Krystalle aus, die beim Liegen an der Luft verwittern.

0,3649 g Subst. (getrocknet neben $CaCl_2$) gaben bei der Temperatur des siedenden Toluols einen Gewichtsverlust von 0,0209 g. — 0,1269 g der gleichen Substanz gaben 8,95 ccm N (22°, 762 mm).

$(C_7H_6ON)_2Zn$, H_2O Ber. N 8,66 H_2O 5,57
Gef. „ 8,19 „ 5,73

0,1014 g wasserfreie Substanz gaben 0,1188 g o-Oxychinolinzink.

$(C_7H_6ON)_2Zn$ Ber. Zn 21,42 Gef. Zn 21,66

Die aus Pyridin erhaltenen Krystalle bestehen aus dem Dipyridin-Additionsprodukt des Salicylaldiminzinks, in welchem durch Hydrolyse in geringem Maße C=NH-Gruppen durch C=O-Gruppen ersetzt sind. Beim Stehen über Phosphorpentoxyd im Vakuum geben die Krystalle etwa $1^1/_2$ Moleküle Pyridin ab; die verwitterten Krystalle sind noch stark pyridinhaltig.

0,4696 g Subst. gaben neben P_2O_5 0,1284 g Pyridin ab.

Ber. für $1^1/_2$ Pyridin 25,57
Gef. 27,34 % Pyridin.

0,0994, 0,1493 g der verwitterten Subst.: 0,0466, 0,0702 g $ZnSO_4$. — 2,878, 5,630 mg „ „ „ : 0,204, 0,391 ccm N (19°, 756 mm).

$(C_7H_6ON)_2Zn$, $^1/_2Py$ Ber. Zn 18,96 N 10,15
Gef. „ 19,04, 19,14 „ 8,24 8,08

4. Salicylaldimin-nickel, $(C_7H_6ON)_2Ni, H_2O$

Man löst in der Wärme 0,6 g Salicylaldehyd in 8 ccm 6,3 prozent. Ammoniak + 20 ccm Wasser, kühlt ab und gibt die Lösung von 0,45 g Nickelacetat in 8 ccm 6,3 prozent. Ammoniak + 10 ccm Wasser hinzu. Es scheidet sich bald ein gelbbrauner Niederschlag ab, der sich aus Pyridin umkrystallisieren läßt. Schöne, rote, goldglänzende Nädelchen, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Chloroform, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, gut löslich in Pyridin.

Analyse des primären Fällungsproduktes:

Die Substanz nahm bei der Temperatur des siedenden Toluols nur wenig an Gewicht ab.

0,1794 g im Toluoldampf getrocknete Substanz gaben 0,0420 g NiO. — 0,1406 g „ „ „ „ „ 10,4 ccm N (16°, 759 mm).

$(C_7H_6ON)_2Ni, H_2O$	Ber. Ni 18,52	N 8,84
	Gef. „ 18,40	„ 8,73

Analyse der aus Pyridin umkrystallisierten Substanz:

Beim Erhitzen trat kein Gewichtsverlust ein.

5,025 mg Subst.: 2,600 mg $NiSO_4$. — 4,626 mg Subst.: 0,3655 ccm N (23°, 760 mm).

$(C_7H_6ON)_2Ni$	Ber. Ni 19,65	N 9,37
	Gef. „ 19,62	„ 9,11

b) Verbindungen des o-Vanillins (Bauer)

1. o-Vanillin-calcium, $(C_8H_7O_3)_2Ca, H_2O$

Man löst 0,55 g wasserfreies Chlorcalcium in 10 ccm Wasser, versetzt mit etwas verdünntem Ammoniak, filtriert, fügt in der Wärme eine filtrierte Lösung von 1,5 g o-Vanillin in 75 ccm 6,3 prozent. Ammoniak hinzu und läßt erkalten. Es scheidet sich dann ein gelber Krystallbrei aus, der abgesaugt und neben Chlorcalcium im Vakuum getrocknet wird. Das Salz ist unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Wasser, Aceton und Methyl- und Äthylalkohol; es ist völlig stickstofffrei.

0,4142 g Subst. gaben im Toluoltrockenschrank einen Gewichtsverlust von 0,0177 g.

$(C_8H_7O_3)_2Ca$, $1H_2O$ Ber. H_2O 5,00 Gef. H_2O 4,27

0,1935 g wasserfreies Salz gaben 0,0317 g CaO.

$(C_8H_7O_3)_2Ca$ Ber. Ca 11,71 Gef. Ca 11,71

2. o-Vanillin-magnesium, $(C_8H_7O_3)_2Mg$

Man kocht kurze Zeit eine Aufschlämmung von 0,2 g Magnesiumoxyd in 20 ccm heißem Wasser mit einer Lösung von 1,5 g o-Vanillin in 8 ccm Alkohol, läßt einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtriert den Niederschlag ab, löst ihn in Methylalkohol, filtriert wiederum und dampft die Lösung zur Trockne ein. Dann kocht man den Rückstand zur Entfernung von freiem o-Vanillin mit Äther aus und trocknet die gelbe Verbindung im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Wasser, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Ligroin, Chloroform und Äther. Beim Erhitzen tritt nur geringer Gewichtsverlust ein.

0,1723 g Subst. (getrocknet in siedendem Toluol): 0,0204 g MgO.

$(C_8H_7O_3)_2Mg$ Ber. Mg 7,45 Gef. Mg 7,14

Es gelang nicht, ein Magnesiumsalz des o-Vanillinimins darzustellen. Als o-Vanillin und Magnesiumsulfat mit 6,3 prozent. Ammoniak unter Zusatz von Chlorammonium bei Wasserbadtemperatur umgesetzt wurden, entstand ein Magnesiumsalz, welches nur 1,8 % Stickstoff enthielt.

3. o-Vanillin-zink

N-freies Salz:

Man gibt zu einer Lösung von 1,5 g o-Vanillin in 8 ccm Alkohol die Lösung von 0,6 g Zinkacetat in 3 ccm Wasser, filtriert den gelben Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus 60 prozent. Alkohol um. Gelbes Krystallpulver; löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Wasser, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

0,0843 g über Chlorcalcium getrocknete Substanz gaben in siedendem Toluol einen Gewichtsverlust von 0,0096 g.

$(C_8H_7O_3)_2Zn$, $2H_2O$ Ber. H_2O 10,65 Gef. H_2O 11,40

0,0740 g wasserfreie Subst.: 0,0321 g $Zn_2P_2O_7$.

$(C_8H_7O_3)_2Zn$ Ber. Zn 17,79 Gef. Zn 18,61

N-haltiges Salz:

Man löst 1,5 g o-Vanillin in 40 ccm siedendem, 1,8 prozent. Ammoniak, kühlt ab, filtriert und gibt zum Filtrat in der Kälte die Lösung von 0,92 g Zinkacetat in 8 ccm Wasser. Ausscheidung eines gelben Niederschlags, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen und neben Chlorcalcium im Vakuum getrocknet wird. Das Salz enthält dann etwa $^1/_2$ Mol. Wasser.

0,2291 g wasserfreies Salz (im Toluoldampf getrocknet): 0,0508 g ZnO. — 0,1885 g „ „ („ „ „): 6,5 ccm N (20°, 763 mm).

$C_8H_8O_2N$ } Zn $C_8H_7O_3$ } Ber. Zn 17,85 N 3,81
Gef. „ 17,81 „ 4,03

Es gelang nicht, durch Abänderung der Bedingungen, ein Zinksalz des reinen Imins zu erhalten.

4. o-Vanillin-imin-nickel

Man kocht 1,5 g o-Vanillin mit 30 ccm 2 prozent. wäßrigem Ammoniak, filtriert und gibt zum Filtrat die filtrierte Lösung von 0,9 g Nickelacetat in 30 ccm des gleichen Ammoniaks. Es scheidet sich dann das gesuchte Nickelsalz als gelbbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird.

Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus viel heißem Methylalkohol werden schöne, glänzende, rotbraune Nadeln erhalten, die gut mit Wasser gewaschen und dann auf Ton getrocknet werden. Sie zeigen die Zusammensetzung $(C_8H_8O_2N)_2Ni$ und lösen sich leicht in Pyridin, schwer in Alkohol, Benzol und Chloroform. In Wasser sind sie unlöslich.

0,1024 g Subst.: 0,0443 g $NiSO_4$. — 3,449 mg Subst.: 1,504 mg $NiSO_4$. — 3,682 mg Subst.: 0,250 ccm N (20°, 774 mm).

$(C_8H_8O_2N)_2Ni$ Ber. Ni 16,36 N 7,82
Gef. „ 16,41, 16,54 „ 8,06

c) Verbindungen der o-Oxyketone

1. o-Oxyacetophenon-nickel (Buchholz)

Man gibt zu 0,5 g o-Oxyacetophenon 4 ccm Wasser und 2 ccm einer Aufschlämmung von 1,8 g Nickelacetat in 1 ccm

25 prozent. Ammoniak und 10 ccm Wasser, und schüttelt 3 Stdn. lang gut durch. Dann filtriert man das gelbgrüne Reaktionsprodukt ab und kocht den Rückstand gut mit Äther aus, um überschüssiges o-Oxyacetophenon zu entfernen. Das so erhaltene Nickelsalz des o-Oxyacetophenons ist fast stickstofffrei. Es läßt sich sehr leicht aus wenig heißem Pyridin umkrystallisieren. Man erhält so kleine, gelbgrüne Blättchen, die zunächst an der Luft und dann neben Chlorcalcium getrocknet werden.

Die umkrystallisierte Verbindung ist pyridinhaltig, sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in konz. wäßrigem Ammoniak mit schwach grünlicher Farbe; nach kurzer Zeit scheiden sich dann — ohne daß man erwärmt — rote Krystalle des o-Oxyacetophenon-imin-nickels ab.

Beim Erhitzen der Verbindung auf 100° ist keine Gewichtskonstanz zu erzielen.

0,0668 g Subst.: 0,0102 g NiO. — 0,0971 g Subst.: 4,8 ccm N (20°, 766 mm).

$(C_8H_7O_2)_2Ni$, $2C_5H_5N$	Ber. Ni 12,06	N 5,75
	Gef. „ 12,00	„ 5,81

2. o-Oxyacetophenon-imin-nickel (Buchholz)

Man kocht eine Lösung von 1 g Nickelsulfat in 10 ccm 25 prozent. wäßrigem Ammoniak $1^1/_2$ Stunden lang am Steigrohr mit 1 g o-Oxyacetophenon. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab, kocht ihn mit Äther aus und trocknet ihn auf Ton. Orangeroter, voluminöser Niederschlag, der gut löslich in Chloroform, aber schwer löslich in Benzol ist. Ausbeute 0,9 g.

Aus heißem Pyridin krystallisiert die Verbindung in dunkelroten, glänzenden, kompakten Krystallen, die im Vakuumexsiccator neben Chlorcalcium getrocknet werden. Die Verbindung zeigt bei 100° nur eine minimale Gewichtsabnahme; sie ist pyridinfrei.

0,0982 g Subst.: 0,0226 g NiO. — 0,1280 g, 5,334 mg, 3,591 mg Subst.: 9,4, 0,4077, 0,271 ccm N (20, 19, 16°, 764, 755, 756 mm).[1])

$(C_8H_8ON)_2Ni$	Ber. Ni 17,97	N 8,58
	Gef. „ 18,08	„ 8,60, 8,88, 8,87.[1])

[1]) Die dritte N-Best. bezieht sich auf die unter 1. erwähnte rote Verbindung.

Aus heißem Anilin krystallisiert das Salz in sehr guter Ausbeute in dunkelroten Prismen, die nach dem Trocknen neben Chlorcalcium auf Ton annähernd 1 Mol. Anilin enthalten.

0,2395 g Subst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0471 g.
0,0833 g „ „ „ „ „ „ 0,0188 g.

$(C_8H_9ON)_2Ni, C_6H_5NH_2$ Ber. Anilin 22,16 Gef. Anilin 19,67, 22,57

Wie eine N-Bestimmung gezeigt hat, besteht der Erhitzungsrückstand der anilinhaltigen Verbindung aus unverändertem Grundkörper.

3. Päonol-kupfer (Bauer)

Das nach Pfeiffer und Golther[1]) dargestellte Päonolkupfer erwies sich als nicht ganz stickstofffrei. Ein völlig reines Produkt wird folgendermaßen erhalten: Man gibt zu einer filtrierten Lösung von 0,32 g Kupferacetat in 10 ccm Wasser eine Lösung von 0,55 g Päonol in 5 ccm Alkohol. Das Kupfersalz des Päonols fällt dann sofort als graugrünes Pulver aus, welches unter der Mutterlauge über Nacht in schöne, dunkel graugrüne Krystalle übergeht, die unter dem Mikroskop einheitliche Täfelchen bilden, die das Licht graugrün durchlassen. Die Verbindung wird mit Wasser gewaschen, mit Äther ausgekocht und neben Chlorcalcium getrocknet. Ausbeute 0,63 g.

0,1641 g Subst.: 0,0332 g CuO.

$(C_9H_9O_3)_2Cu$ Ber. Cu 16,15 Gef. Cu 16,16

Aus Pyridin krystallisiert Päonolkupfer in schönen, glänzenden, kompakten, grünen Krystallen, die an der Luft bald oberflächlich verwittern, sich aber in einem geschlossenen Gefäß gut halten.

0,1733 g Subst. gaben bei 130° 0,0496 g Pyridin ab.

$(C_9H_9O_3)_2Cu, 2C_5H_5N$ Ber. Pyridin 28,65 Gef. Pyridin 28,62

Auch aus Anilin läßt sich die Substanz gut umkrystallisieren. Es entsteht ein grünes Anilinadditionsprodukt, dessen Kupfergehalt annähernd auf $(C_9H_9O_3)_2Cu, 1^1/_2 C_6H_5NH_2$ stimmt.[2])

---

[1]) Ber. 60, 312 (1927).

[2]) Pfeiffer und Golther (a. a. O.) nehmen in der Verbindung 1 Mol. Anilin an.

Probe a) 0,0496 g Subst.: 0,0076 g CuO.
Probe b) 0,1465 g Subst.: 0,0221 g CuO.

Ber. Cu 11,92 Gef. Cu a) 12,24 b) 12,05

4. Päonol-nickel (Bauer)[1])

Man versetzt eine Lösung von 0,75 g Nickelsulfat in 5 ccm Wasser mit 2,5 ccm 6,3 prozent. Ammoniak, filtriert und gibt eine Lösung von 0,9 g Päonol in 5 ccm Alkohol hinzu. Es bildet sich ein grüner Niederschlag, der mit heißem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und mit Äther ausgekocht wird. Er wird im Vakuum neben P_2O_5 getrocknet. Die so dargestellte Substanz ist völlig stickstofffrei, wenn die angegebene Ammoniakmenge nicht überschritten wird.

0,1059 g Subst.: 0,0196 g NiO.

$(C_9H_9O_3)_2Ni$ Ber. Ni 15,09 Gef. Ni 14,54

Das Salz läßt sich leicht aus heißem Pyridin umkrystallisieren. Trocknen der grünen Krystalle, die 2 Mol. Pyridin enthalten, über Chlorcalcium neben Pyridin.

0,1088 g Subst.: 0,0149 g NiO. — 0,0826 g Subst.: 3,7 ccm N (20°, 751 mm).

$(C_9H_9O_3)_2Ni, 2C_5H_5N$ Ber. Ni 10,73 N 5,12
Gef. „ 10,76 „ 5,16

Aus Anilin krystallisiert das Salz in grünen Krystallen, die annähernd 2 Mol. Anilin enthalten. Trocknen auf Ton an der Luft.

0,1804, 0,1012 g Subst.: 0,0224, 0,0126 g NiO.

$(C_9H_9O_3)_2Ni, 2C_6H_5NH_2$ Ber. Ni 10,21 Gef. Ni 9,76 9,78

Leitet man über das grüne Nickelsalz bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Ammoniak, so findet weder eine Farbenänderung noch eine Gewichtszunahme statt.

5. Päonol-imin-nickel (Bauer)

Man versetzt eine wäßrige Lösung von 0,47 g Nickelsulfat mit überschüssigem, konz. wäßrigem Ammoniak, gibt eine Lösung

[1]) Siehe hierzu Pfeiffer und Golther, a. a. O.; nach der dort angegebenen Vorschrift wird die Verbindung leicht etwas N-haltig erhalten. Das von Pf. mit G. analysierte Anilin-Additionsprodukt (Mol.-Verh. 1:1) war offenbar partiell verwittert.

von 0,55 g Päonol in 5 ccm Alkohol hinzu und kocht auf. Der ursprünglich grüne Niederschlag geht bald in ein ziegelrotes Pulver über, welches bei längerem Stehen unter der Mutterlauge krystallinisch wird. Man wäscht mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther, und trocknet neben Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd. In siedendem Toluol nimmt die Substanz nicht an Gewicht ab.

0,1856, 0,1292 g Subst.: 0,1361, 0,0946 g Nickeldimethylglyoxim.[1]) — 0,0704 g, 3,967 mg Subst: 4,65, 0,258 ccm N (16, 17°, 743, 761 mm).

$(C_9H_{10}O_2N)_2Ni$	Ber. Ni 15,17	N 7,24
	Gef. „ 14,90, 14,89	„ 7,62, 7,67

Aus Pyridin krystallisiert die Verbindung in schönen, rotorangen, glänzenden, flachen Nädelchen, die unter dem Mikroskop ganz einheitlich aussehen. Trocknen auf Ton an der Luft. Die Krystalle sind pyridinfrei.

0,1037 g Subst.: 6,45 ccm N (19°, 765 mm).

Ber. N 7,24 Gef. N 7,32

Aus Anilin erhält man schöne, rote Kryställchen, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Sie sind anilinfrei.

0,1574 g Subst.: 9,9 ccm N (22°, 767 mm).

Ber. N 7,24 Gef. N 7,34

Leitet man über die Substanz trockenes Ammoniak, so findet keine Farbenänderung und keine Gewichtszunahme statt.

6. Benzalpäonol-imin-nickel (Buchholz)

Man versetzt eine Lösung von 0,5 g Benzalpäonol in 25 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0,28 g Nickelsulfat in 50 ccm 25 prozent. Ammoniak und kocht 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr. Beim Zusammengeben der Komponenten entsteht zunächst ein orangegelber Niederschlag, der beim Erhitzen wieder verschwindet. Nach einiger Zeit scheidet sich dann ein orangeroter Niederschlag aus, der heiß abfiltriert wird. Ausbeute 0,35 g. Die Substanz zeigt bei 100° nur eine ganz geringfügige Gewichtsabnahme.

---

[1]) Aufschließen mit $K_2S_2O_7$.

0,0835 g Subst.: 0,0113 g NiO. — 0,1008 g Subst.: 4,5 ccm N (19°, 749 mm).

$(C_{16}H_{14}O_2N)_2Ni$	Ber. Ni 10,42	N 4,98
	Gef. „ 10,63	„ 5,14

Aus Pyridin krystallisiert die Substanz in kleinen, rostbraunen Nädelchen, die an der Luft auf Ton getrocknet werden. Sie sind nachweislich frei von Pyridin.

3,085 mg Subst.: 0,128 ccm N (18°, 767 mm).

Ber. N 4,98 Gef. N 4,91

7. Aceto-hydrochinonmethyläther-imin-nickel (Buchholz)

Man vereinigt die Lösungen von 0,55 g Chinacetophenonmonomethyläther in wenig Alkohol und 0,94 g Nickelsulfat in 10 ccm 25 prozent. Ammoniak miteinander und kocht das Gemisch $^1/_2$ Stunde lang am Steigrohr. Dann saugt man den voluminösen orangeroten Niederschlag ab, kocht ihn mit Äther aus und trocknet ihn auf Ton neben Chlorcalcium. Ausbeute 0,54 g. Aus wenig heißem Pyridin krystallisiert das Salz in schönen, roten Prismen, die fast pyridinfrei sind. Beim Erhitzen beträgt die Gewichtsabnahme nur 1%. Leitet man über das aus Pyridin krystallisierte Salz trocknes Ammoniak, so findet keine Gewichtsänderung statt.

0,0977 g bei 100° getrocknete Subst.: 0,0190 g NiO. — 0,1266 g, 5,791 mg bei 100° getrocknete Subst.: 8,1, 0,379 ccm N (21, 19°, 747 756 mm).

$(C_9H_{10}O_2N)_2Ni$	Ber. Ni 15,17	N 7,24
	Gef. „ 15,28	„ 7,30, 7,61

Aus Anilin krystallisiert das Salz in groben, dunkelroten Krystallen, die etwa 1 Mol. Anilin enthalten.

0,1032 g Subst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0228 g.

$(C_9H_{10}O_2N)_2Ni$, $C_6H_5NH_2$ Ber. Anilin 19,37 Gef. Anilin 22,09

Der Erhitzungsrückstand bestand aus reiner, anilinfreier Nickelverbindung.

0,0824 g Rückstand gaben 5,05 ccm N (19°, 759 mm).

Ber. N 7,24 Gef. N 7,15

Bonn, Chem. Inst. der Universität, im November 1930.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zur Kenntnis der Kieselsäuren, II

Von **W. Dilthey** und **W. Nagel**

(Eingegangen am 24. Oktober 1930)

Die Frage nach der Existenzfähigkeit der Ortho- und Meta-Kieselsäure — $Si(OH)_4$ bzw. $SiO(OH)_2$ — haben W. Dilthey und E. Hölterhoff[1]) dadurch zu lösen gesucht, daß sie erstere durch Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Triphenylcarbinol nach folgender Gleichung zu gewinnen suchten:

$$\text{I} \quad SiCl_4 + 4(C_6H_5)_3COH = Si(OH)_4 + 4(C_6H_5)_3CCl$$

Sie gingen dabei von der sich bestätigenden Erwartung aus, daß es dem sich abscheidenden Kieselhydrat unmöglich sein würde, in den wasserfreien Lösungsmitteln, in denen die Umsetzung vorgenommen wurde, Wasser durch Addition aufzunehmen. Höchstens war zu erwarten, daß das Lösungsmittel der zuerst gebildeten Orthokieselsäure — $Si(OH)_4$ — Wasser entziehen konnte, sofern sie unbeständig und zur Wasserabgabe befähigt war. Diese Annahme fand sich ebenfalls bestätigt: es gelang trotz vielen Versuchen nicht, eine Orthokieselsäure vom Wassergehalt von 37,5% zu erhalten, vielmehr ergaben sich wesentlich geringere Wasserwerte, die im Temperaturbereich von $+2^0$ bis 35^0 durchschnittlich 27% H_2O betrugen und sich auch nicht sehr wesentlich änderten, wenn die Menge des in Reaktion gegebenen Tritols entsprechend der Gleichung

$$\text{II} \quad SiCl_4 + 3(C_6H_5)_3COH = SiO(OH)_2 + HCl + 3(C_6H_5)_3CCl$$

geändert wurde. Obwohl bei vollständiger Umsetzung nach dieser Gleichung Metakieselsäure (vom Wassergehalt 23%) hätte erhalten werden müssen, lagen auch hier die Wasserwerte stets höher. W. Dilthey und E. Hölterhoff zogen hieraus den Schluß, daß in ihren Präparaten Metakieselsäure

[1]) W. Dilthey u. E. Hölterhoff, Ber. 62, 24 (1929).

auch in hydratisierter Form nicht vorliegen könne, was auch durch Entwässerungs- und Wiederwässerungsversuche an ihren Präparaten, die keine Haltepunkte bei dem H_2O-Gehalt von 23% aufwiesen, bestätigt wurde. Diese Versuche wurden in der neuen 4. Auflage des Lehrbuchs der „Anorg. Chemie" von Dr. Fritz Ephraim so bewertet, als ob durch sie der Nachweis von „Metakieselsäure" geglückt sei, wobei daran zu erinnern ist, daß nach der übereinstimmenden Ansicht von R. Schwarz[1]) und W. Biltz[2]) Metakieselsäure schon bei Zimmertemperatur unbeständig ist. Wäre die Annahme von Ephraim richtig, dann müßte es verschiedene Metakieselsäuren geben, nämlich solche, die oberhalb $+2^0$ zerfallen und solche, die bei $+35^0$ noch ganz beständig sind. Daß eine solche Möglichkeit, wenn sie nicht mit der entwässernden Kraft des bei der Isolierung des Präparates angewandten Lösungs- oder Waschmittels zusammenhängt, vorhanden ist, ist bei der noch unbekannten, aber wohl sicher verschiedenen Molekelgröße der verschiedenen Präparate ohne weiteres wahrscheinlich. Hierfür aber Beweise beizubringen, dürfte vorderhand unmöglich sein.

Wir haben uns aber die Aufgabe gestellt, die Angaben von W. Dilthey und E. Hölterhoff nachzuprüfen, indem wir einmal den Wassergehalt durch Umsetzung bei niedriger Temperatur möglichst hoch und dann denselben durch Herabsetzung der Tritolmenge möglichst gering zu erzielen suchten. Leider ließ sich Äther als Lösungsmittel bei -20^0 nicht verwenden, so daß wir Chloroform wählten. In absolutem Äther schien nämlich bei den angegebenen tiefen Temperaturen die Umsetzung zwischen $SiCl_4$ und Tritol nicht stattzufinden, da sich nichts ausschied. Trotzdem mußte die Reaktion stattgefunden haben, denn es genügte manchmal ein kleiner Anstoß, um Trübung, d. h. beginnende und sich dann rasch fortsetzende Abscheidung von Kieselsäure herbeizuführen. Man gewann den Eindruck, daß es vielleicht Kieselsäuren gibt, die in Äther löslich sind. Diese würden dann wohl solche von geringem Molekulargewicht sein.

[1]) R. Schwarz u. H. Richter, Ber. 60, 1114 (1927).
[2]) W. Biltz u. E. Rahlfs, Z. f. anorg. Chem. 172, 273 (1928).

Präparat Nr.	Versuch	Anzahl der Mole Carbinol	Lösungsmitt. in ccm		Versuchstemperatur	Versuchsdauer in Stdn.	Gesamtzeit bis zur Einwaage in Stdn.	Wassergehalt in %	Bemerkungen
I	1.	2,5	abs. Äther	250	35°	20	24	25,78	entspricht einem Mittelwert von 26%
	2.	2,5		100	35°	44	45	28,67	
	3.	2,5		100	35°	48	50	24,50	
II	1.	4,5	abs. CCl_4	350	−15° bis −18°	3,40	5,10	20,85	Die Versuche wurden unter Turbinieren vorgenommen
	2.	4,5		350	−15° bis −18°	2,30	4	23,65	
	3.	4,5		350	−15° bis −17°	30	31	19,36	ohne Turbinieren
III	1.	4,5	abs. $CHCl_4$	250	−20°	45	3	27,55	
	2.	4,5		250	−18° bis −20°	24	25	27,15	
IV	—	2,5	abs. CCl_4	150	78°	28	29	16,36	

Die Wassergehalte sind die Mittelwerte aus jeweils 2 Einwaagen ein und derselben Kieselsäure. — Die „Gesamtzeit" entspricht der Versuchsdauer + der Zeit für Filtrieren, Auswaschen und Trocknen. — Die Zeit des Trocknens der Präparate an der Luft schwankt zwischen 25 bis 30 Minuten. — $SiCl_4$ wurde bei allen Versuchen in der Menge von 1 ccm (= 1,49 g) entsprechend 1 Mol angewandt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, erhielten wir in $CHCl_3$-Lösung eine Kieselsäure vom H_2O-Gehalt von etwas über 27%. In diesem Lösungsmittel betragen somit die Wasserwerte mit 4,5 Mol Tritol

bei t =	− 20°	+ 2°	+ 15 bis 20°	+ 61°
% H_2O =	27,3	24,9	22,6	19,5

bei Verwendung von 3 Mol Tritol:

$$\text{bei } t = 61° \longrightarrow 20{,}5\%;\ 21{,}1\%,$$

woraus ersichtlich ist, daß der Wassergehalt abhängig ist von der Temperatur und wenig beeinflußt wird von der Menge des in Reaktion gegebenen Tritols.

Letzteres wurde auch in ätherischer Lösung besonders bestätigt, als wir versuchten, durch weitere Verminderung des Tritols entsprechend folgender Gleichung:

$$\text{III}\quad 2\,SiCl_4 + 5(C_6H_5)_3COH = H_2Si_2O_5 + 5(C_6H_5)_3CCl + 3\,HCl$$

in absolutem Äther bei 35° Metadikieselsäure mit einem Wassergehalt von 13% zu erhalten. Das Resultat waren Kieselsäuren

mit einem durchschnittlichen Wasserwert von etwas über 26%. Es war also keineswegs die erwartete Metadikieselsäure (H_2O-Gehalt 13%) entstanden, ja nicht einmal Metakieselsäure (H_2O-Gehalt 23%) war hier mit Sicherheit als vorhanden zu betrachten.

Für Versuche bei tiefer Temperatur eignet sich $CHCl_3$ besonders gut, da sich in ihm die Kieselsäure gut absetzt. Vergleichbare Werte mit den Versuchen in Äther erhält man aber nicht, da $CHCl_3$ stärker Wasser aufzunehmen scheint als Äther. Bei — 18 bis — 20° wurden in diesem Lösungsmittel bei Anwendung von 4,5 Mol Tritol Wasserwerte von etwa 27% erhalten, die also den in Äther bei 35° gefundenen entsprechen würden. Obwohl bei dieser tiefen Temperatur Metakieselsäure existenzfähig sein könnte, wagen wir nicht, dieselbe als vorliegend anzunehmen, da der Wasserwert 4% zu hoch liegt. Bemerkenswert ist aber, daß auch bei so tiefer Temperatur Orthokieselsäure nicht erhalten wird. Noch bedeutend stärker entwässernd als $CHCl_3$ wirkt Tetrachlorkohlenstoff, da in diesem Lösungsmittel bei — 15 bis — 18° die Wasserwerte bei etwa 20% (ein Wert bei 23,6%) lagen. Hier ist also die Entwässerung unter den Wert der Metakieselsäure gefallen. In siedendem Tetrachlorkohlenstoff (Sdp. 78°) geht nach W. Dilthey und E. Hölterhoff der Wassergehalt auf 16—17% herunter und ist dann ebenfalls weitgehend unabhängig von der Menge des zugesetzten Tritols, sowie auch von der Behandlungsdauer:

bei t = 78° und	4,5 Mol	3 Mol	2,5 Mol Tritol
$\%H_2O$ =	17,3	16,9	16,4.

Auch hier wäre die Annahme, daß Metadikieselsäure, die einen Wasserwert von 13% hat, vorliege, recht willkürlich.

Über die Molekelgröße der vorliegenden Kieselsäurepräparate kann nichts Sicheres ausgesagt werden. Wahrscheinlich ist sie groß, denn die Produkte sind in Wasser so gut wie unlöslich. Die Löslichkeit wurde durch Dialyse bestimmt und betrug auch bei frischen Präparaten nicht über 6%. Dies entspricht im wesentlichen dem Verhalten aus in Wasser löslichen Silikaten gefällter Kieselsäure.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß

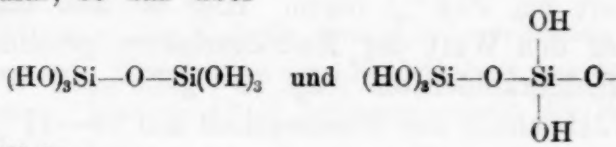
1. Orthokieselsäure — $Si(OH)_4$ — auch bei Temperaturen von — 18 bis — 20° nicht erhalten werden kann;

2. Metakieselsäure — $O{=}Si(OH)_2$ — durch die angewandten Umsetzungen nicht erhalten wird;

3. die entwässernde Wirkung verschiedener Lösungsmittel auf Kieselhydrate, auch bei gleicher Temperatur, recht verschieden sein kann, was besonders dann der Fall ist, wenn bei tiefer Temperatur gearbeitet wird. Die entwässernde Wirkung nimmt zu in der Reihe Äther–Chloroform–Tetrachlorkohlenstoff. Aceton wurde noch nicht geprüft;

4. die Dialysierbarkeit der erhaltenen Kieselsäurepräparate gering ist und mit dem Alter abnimmt.

Alle Versuche sprechen nicht gegen die von W. Dilthey und E. Hölterhoff geäußerte Ansicht, daß im Sinne der alten Anschauungen Orthokieselsäure, wenn sie primär sich bildet, Wasser verliert, aber nicht intramolekular, sondern intermolekular, so daß über



$(HO)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3$ und $(HO)_3Si{-}O{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}{-}O{-}Si(OH)_3$

schließlich

$$(HO)_3Si{-}O{-}[Si(OH)_2]_n{-}O{-}Si(OH)_3,$$

also eine kettenförmige Molekel entsteht. In welchen Stadium diese intramolekular Wasser verliert und damit in Metakieselsäure übergeht, war nicht feststellbar.

Versuchsergebnisse

A. Darstellung der Kieselsäuren

Darstellung von Präparat I

1. Versuch: 1 ccm $SiCl_4$ (1 Mol) und 5,7 g Tritol ($2\frac{1}{2}$ Mol) wurden in ätherischer Lösung zur Umsetzung gebracht. Der trockene Äther bildete mit eingepreßtem Natriumdraht keine Bläschen mehr. Verwandt wurde so viel, als zur vollständigen Lösung des Tritols eben nötig war, im vorliegenden Falle 200 ccm.

Der Versuch ging in der Art vor sich, daß man die angegebene Menge Tritol in absoluten Äther löste und, da noch eine Trübung vorhanden war, die Lösung in einem Schliffkolben mit aufgesetztem Kühler einfiltrierte. Dann wurde 1 ccm $SiCl_4$ zugegeben, die gesamte Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und etwa 5 Stunden gekocht. Bei Zugabe des $SiCl_4$ blieb die Lösung klar; erst nach einigen Stunden trat eine Trübung auf. Nach weiteren 5 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Kieselsäure vollständig ausgefallen und der darüberstehende Äther klar. In diesem Stadium wurde die Umsetzung als beendet angesehen und, da die Kieselsäure zum Teil an den Kolbenwandungen haftete, zunächst der Äther abgegossen und durch wiederholtes Auffüllen mit absoluten Äther mehrmals gewaschen, dann auf der Nutsche so lange ebenfalls — und zwar mit eiskaltem — Äther gewaschen, bis mittels konz. Schwefelsäure keine Halochromie mehr nachzuweisen war, was nach etwa 2 Stunden der Fall war, dann wurde das Präparat höchstens eine halbe Stunde auf einer Tonplatte ausgebreitet und an der Luft getrocknet. Nach dieser Zeit war die Substanz ätherfrei (vgl. W. Dilthey und E. Hölterhoff[1]):

0,1203, 0,1452 g Subst.: 0,0321, 0,0373 g Wasserverlust.

Gef. H_2O 25,87, 25,69%.

2. Versuch: Der Versuch in gleichen Mengenverhältnissen und unter den gleichen Bedingungen, wie der erste angesetzt. Nur ergab sich diesmal die eigentümliche Beobachtung, daß nach 11 stündigem Kochen und 14 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur eine Ausscheidung von Kieselsäure nicht stattfand. Dieselbe trat jedoch augenblicklich ein, als 100 ccm Lösungsmittel abdestilliert worden waren. Nach weiterem 4 stündigem Kochen wurde nach Absetzen der Kieselsäure filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Die vorgenommene Analyse ergab:

	a	b
Substanz	0,1409 g	0,1318 g
Wasserverlust	0,0403 g	0,0380 g
Gef. H_2O	28,50	28,65 %

3. Versuch: Siliciumtetrachlorid und Tritol wurden in gleichen Mengen wie oben in diesmal 100 ccm absoluten Äther

[1]) W. Dilthey u. E. Hölterhoff, Ber. 62, 25 (1929).

zur Einwirkung gebracht. Nach $1^1/_2$ stündigem Kochen zeigte sich schwache Gelbfärbung, die eine halbe Stunde bis zur Ausscheidung der Kieselsäure anhielt. Nach 15 stündigem Kochen und 33 stündigem Stehen hatte sich die Kieselsäure abgesetzt und konnte analysiert werden.

	a	b
Substanz	0,1982 g	0,1262 g
Wasserverlust	0,0489 g	0,0307 g
Gef. H_2O	24,67	24,33 %

Darstellung von Präparat II

1. Versuch: Als Lösungsmittel wurde diesmal abs. CCl_4 (über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet) verwendet. Die Menge des Tritols betrug 4—5 Mol auf 1 Mol $SiCl_4$, also 10,3 g. Der Versuch ging in der Weise vor sich, daß man die angegebene Menge Tritol in 350 ccm CCl_4 (es fand eben Lösung statt) in der Wärme löste, filtrierte und das Reaktionsgefäß, eine große Pulverflasche mit weitem Hals, in ein Eiskochsalzkältemischung brachte. Nach Zugabe von 1 ccm $SiCl_4$ wurde die Lösung (unter Feuchtigkeitsabschluß) stark gerührt. Bei der Versuchstemperatur von — 15 bis — 18° trat bereits nach einer Stunde Ausflockung der Kieselsäure ein, die starke Gelbfärbung zeigte. Nach weiterem $2^1/_2$ stündigem Rühren war die CCl_4-Lösung klar und der Versuch damit als beendet betrachtet. Nach Abfiltrieren wurde eine Stunde mit absoluten Äther ausgewaschen, wobei die Gelbfärbung des Präparates fast verschwand. Nach dieser Zeit blieb auch Gelbfärbung in konz. Schwefelsäure aus und das Präparat wurde auf der Tonplatte 30 Minuten getrocknet. Es war nur noch ein gelblicher Hauch, der der Kieselsäure anhaftete, festzustellen. Nach dem Glühen war das Präparat rein weiß. Die CCl_4-Lösung war während des Versuchs schwach gelb gefärbt.

	a	b
Substanz	0,1374 g	0,0871 g
Wasserverlust	0,0286 g	0,0182 g
Gef. H_2O	20,81	20,89 %

2. Versuch: Die Menge des Tritols und des Lösungsmittels waren die gleichen wie oben, ebenso die Bedingungen. Die Lösung war auch hier nach Zugabe von Siliciumtetrachlorid gelb gefärbt.

	a	b
Substanz	0,1496 g	0,1005 g
Wasserverlust	0,0352 g	0,0240 g
Gef. H_2O	23,50	23,80%

3. Versuch: Angewandt wurden gleiche Mengen wie bei Versuch 1. Jedoch wurde diesmal nicht gerührt. Bereits 2 Stunden nach Zugabe des $SiCl_4$ trat eine flockige Ausscheidung ein, die jedoch noch nicht beendet war, da die CCl_4-Lösung noch keineswegs klar erschien. Dies trat erst nach weiterem 28stündigem Stehen im Kühlschrank bei der Versuchstemperatur — 15 bis — 17° ein. Auch bei diesem Versuch zeigte die Lösung, wie auch die ausgefallene Kieselsäure starke Gelbfärbung, die nach Auswaschen und Trocknen nur noch als gelblicher Anflug zu erkennen war.

	a	b
Substanz	0,2346 g	0,1034 g
Wasserverlust	0,0455 g	0,0200 g
Gef. H_2O	19,39	19,34%

Darstellung von Präparat III

1. Versuch: In einem Kolben wurden unter Feuchtigkeitsausschluß etwa 10 g Tritol (4,5 Mol) in 250 ccm absolutem Chloroform gelöst. — Man verwendet vorteilhaft einen Überschuß von $CHCl_3$, damit keine zu stark gesättigte Lösung entsteht, aus der dann bei der tiefen Versuchstemperatur das Tritol teilweise auskrystallisieren würde. — Die schwach trübe Lösung wurde möglichst rasch abfiltriert und zu der nun klaren, farblosen Flüssigkeit 1 ccm $SiCl_4$ zugegeben und das Reaktionsgefäß in eine Eiskochsalzkältemischung eingestellt. Bei der Versuchstemperatur von etwa — 18° fiel die Kieselsäure bereits nach 45 Minuten aus und konnte sofort abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden. Wie oben beschrieben, war auch hier der negative Ausfall der Halochromieprobe für Beendigung des Auswaschens maßgebend.

	a	b
Substanz	0,1309 g	0,1688 g
Wasserverlust . . .	0,0374 g	0,0465 g
Gef. H_2O	27,57	27,54%

2. Versuch: Mengenverhältnisse und Bedingungen wie bei Versuch 1.

	a	b
Substanz	0,1437 g	0,1399 g
Wasserverlust . . .	0,0390 g	0,0381 g
Gef. H_2O	27,10	27,20%

Darstellung von Präparat IV

Die Lösung von 5,7 g Tritol ($2^1/_2$ Mol) in 150 ccm absolutem Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 1 ccm Siliciumtetrachlorid (1 Mol) versetzt und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt (Sdp. 78°). Bereits nach einstündigem Kochen fiel die Kieselsäure stark gefärbt (auch das Lösungsmittel zeigte gelbe Farbe) aus. Nach weiterem 7stündigem Kochen und 20stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Lösung klar und es konnte abfiltriert werden. Nach dem Auswaschen und Trocknen war nur noch ein schwach gelblicher Anflug festzustellen. Während des Ausfallens der Kieselsäure war HCl-Abspaltung nachzuweisen.

	a	b
Substanz	0,0939 g	0,0930 g
Wasserverlust . . .	0,0156 g	0,0150 g
Gef. H_2O	16,61	16,12%

B. Löslichkeitsbestimmung der Kieselsäuren durch Dialyse

Da sich die Kieselsäuren in Wasser nicht lösen, wurde versucht, mittels Dialyse zu prüfen, ob nicht wenigstens ein Teil in Lösung gehe. Als Dialysator diente ein Apparat nach Schultze, der verschieden große, auswechselbare Einsätze enthält, die am unteren Ende die Membran tragen. Dialysiert wurde in Wasser und gegen Wasser. Zu dem Zwecke war es nötig, ein möglichst reines Wasser zu bereiten, das nur wenig Rückstand beim Eindampfen hinterließ. Dies geschah folgendermaßen:

Das vorrätige destillierte Wasser wurde in einer Destillationsapparatur, bestehend aus Destillierkolben, Kühler und großem Erlenmeyer-Kolben, sorgfältig zweimal destilliert. Die Einzelteile waren vorher mehrmals ausgedämpft, um möglichst alles Alkali zu entfernen, und die verbindenden Korken ausgekocht und mit Stanniol belegt. Die ersten 100 ccm wurden jeweils weggegossen. Von dem so zubereiteten Wasser wurden dann etwa 70 ccm in einer Platinschale auf dem Wasserbade ein-

gedampft und auf den Rückstand geprüft. Als Durchschnitt von 3 Bestimmungen ergab sich ein Verdampfungsrückstand von 0,0012 g. — Als Dialysenmembran diente Fischblase.

Dialyse von Präparat III (Wassergehalt 27,55%)

Das Alter des Präparats betrug bei Beginn der Dialyse 44 Stunden. Die Membran wurde zuvor auf Dichte geprüft und Kieselsäure in einer Menge von 0,0612 g eingewogen, in den Einsatz gebracht und dann vorsichtig reines Wasser zugegeben. Der Einsatz befand sich in einem äußeren Gefäß mit etwa 70 ccm Wasser. Die Dialyse ging bei Zimmertemperatur vor sich und erstreckte sich über die Zeit von 4 Stunden. Nach Eindampfen des Dialysats blieb ein Rückstand von 0,0040 g der sich bei Berücksichtigung der Verunreinigung des Wassers mit 0,0012 g auf 0,0028 g erniedrigt. Entsprechend der Einwaage wären also 4,5% Kieselsäure durch die Membran diffundiert. — Das Dialysat zeigte mit Silbernitratlösung eine schwache Trübung; eine Reaktion auf Lackmus war nicht festzustellen.

Dialyse von Präparat III (Wassergehalt 27,15%)

Das Alter des Präparat betrug 25 Stunden. Bedingungen und Zeitdauer wie oben.

Eingewogene Kieselsäure	0,0406 g
Rückstand nach dem Eindampfen des Dialysats	0,0032 g
Rückstand des gereinigten Wassers	0,0012 g
Diffundierte Kieselsäure	0,0020 g
Berechnet auf die Einwaage in Prozenten	4,9

(Dialyse desselben Präparates mit einem Alter von 7 Tagen siehe weiter unten.)

Dialyse von Präparat I (Wassergehalt 28,67%)

Der Versuch wurde in der Weise abgeändert, daß bei erhöhter Temperatur im Wasserbad, unter Turbinieren und unter Verringerung der Menge des äußeren Wasser dialysiert wurde. Der Einsatz befand sich in einem Präparatenglas, das etwa 20 ccm reines Wasser faßte, wodurch eine größere Konzentration an eventuell dialysierender Kieselsäure erreicht werden konnte.

1. Die Temperatur des Wasserbades betrug 48—52° und wurde während 4 Stunden unter starkem Rühren des Einsatzinhaltes konstant gehalten. Anschließend ging die Dialyse 21 Stunden bei Zimmertemperatur ohne Rühren weiter, so daß die Gesamtzeit 25 Stunden betrug. Bei Beginn der Dialyse war die Kieselsäure $1^1/_2$ Stunden alt.

Eingewogene Kieselsäure	0,0995 g
Rückstand nach dem Eindampfen des Dialysats	0,0063 g
Rückstand des gereinigten Wassers in etwa 20 ccm	0,0004 g
Kieselsäurerückstand	0,0059 g

Berechnet auf die Einwaage sind demnach in 25 Stunden 5,9% Kieselsäure durch die Membran diffundiert.

2. Diesmal wurde in gleichen Zeiten, unter gleichen Bedingungen wie bei 1, nur ohne Rühren, dialysiert. Das Alter des Präparats war das gleiche wie oben.

Eingewogene Kieselsäure	0,0668 g
Rückstand nach dem Eindampfen des Dialysates	0,0031 g
Rückstand des gereinigten Wassers in etwa 20 ccm	0,0004 g
Kieselsäurerückstand	0,0027 g

Es sind also in 25 Stunden ohne Turbinieren 4,04% Kieselsäure diffundiert.

Dialyse von Präparat III (Wassergehalt 27,15%)

Die Dialyse der Kieselsäure wurde bei einem Alter des Präparats von 5 Tagen diesmal bei erhöhter Temperatur wiederholt. Wie bei vorhergehendem Versuch (2) hing der Einsatz in einem Präparatenglas mit etwa 20 ccm Wasser. Die Temperatur des Wasserbades betrug 45—50° bei einer Dauer der Dialyse von 4 Stunden.

Eingewogene Kieselsäure	0,0798 g
Eindampfrückstand des Dialysats	0,0012 g
Rückstand des gereinigten Wassers in etwa 20 ccm	0,0004 g
Kieselsäurerückstand	0,0008 g

Auf die Einwaage berechnet sind in 4 Stunden demnach bei erhöhter Temperatur und bei einem 5tägigen Alter der Kieselsäure nur noch 1,00% diffundiert gegenüber 4,90% bei einem Alter von 25 Stunden.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

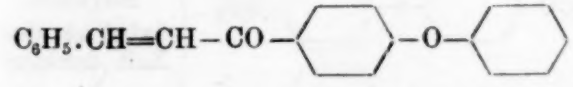
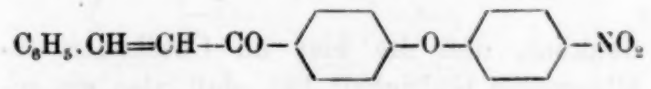
Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Salzfarbe positiver Ionen

(Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, XIII[1])

Von **W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt, W. Braun, R. Dinklage, W. Huthwelker** und **W. Schommer**

(Eingegangen am 26. November 1930)

Wie W. Dilthey, Leonie Neuhaus und W. Schommer[2]) gezeigt haben, hat eine in den Phenylkern der Ketonkomponente eines Chalkons eingeführte Nitrogruppe auf die Halochromie einen entschieden bathochromen Effekt, während sie auf der Aldehydseite eines Chalkons entweder gar keinen sichtbaren Einfluß ausübt oder sogar, und zwar meistens hypochrom wirkt. (Vgl. hierzu die auf S. 236 der zitierten Abhandlung gegebene Tabelle.) Diese letztgenannte Wirkung der Nitrogruppe ist im folgenden als die normale bezeichnet. Weiter wurde festgestellt, daß die Nitrogruppe, um die erwähnte bathochrome Wirkung auf die Salzfarbe zu haben, sich in dem mit der CO-Gruppe direkt verbundenen Phenylrest eines Chalkons befinden muß. Andernfalls — ist sie z. B. in einer Biphenyl- oder Phenoxygruppe — wird ihre Wirkung auf die Salzfarbe wieder normal. Nur ein Vergleichspaar dieser Art sei hier angeführt.

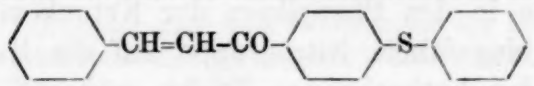
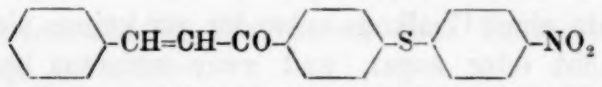
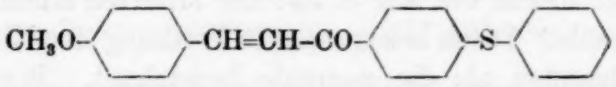
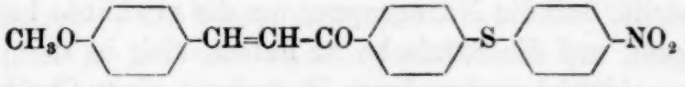
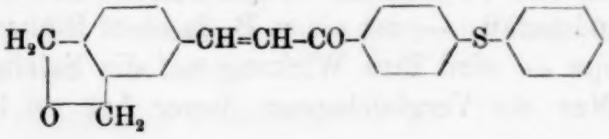
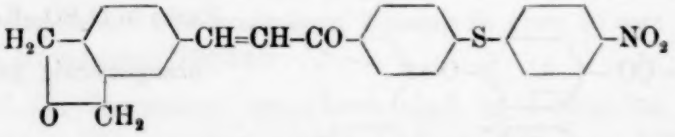
	Farbe in H_2SO_4-Konz.
	orangestichig gelb
	grüngelb

[1]) XI. Mitteilung: W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis und W. Schommer, dies. Journ. [2] **124**, 81 (1930) (XII. Mitt. im Druck).

[2]) IX. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **123**, 235 (1929).

Dieses Ergebnis wurde weiter gesichert durch Untersuchung der nitrierten Schwefelverbindungen. Hierzu wurden aus dem bisher noch unbekannten, aber durch Acetylierung von p-Nitrodiphenylsulfid leicht zugänglichen p-Nitro-phenthiolacetophenon die entsprechenden Chalkone hergestellt und mit den nicht nitrierten Grundkörpern verglichen. Der folgenden Übersicht (A) ist zu entnehmen, daß die Nitrogruppe in der angegebenen Stellung eine relativ schwache Wirkung auf die Halochromie hat, so daß bei dem Piperonalderivat für das Auge kaum ein Unterschied besteht. Da, wo eine Wirkung sichtbar wird, bei der Benzaldehyd- und Anisaldehydverbindung, ist aber ein hypsochromer Effekt unverkennbar.

Tabelle A[1])

Formel	H_2SO_4-Konz.
1. 	orangerot
2. 	rotorange (dunkelt nach beim Stehen)
3. 	violettstichig rot
4. 	rot (nachdunkelnd)
5. 	rot-violett
6. 	rotviolett (wird mit der Zeit dunkler)

Es wäre nun denkbar, daß die hier an Chalkonen ermittelte Tatsache allgemeine Gültigkeit hat, daß also ein ni-

[1]) Die Körper 1, 3, 5 wurden in der XI. Mitteilung a. a. O. beschrieben.

trierter Phenylkern, wenn er sich in Nachbarstellung zu einer CO-Gruppe befindet, auf die Salzfarbe bathochrom wirkt. Dies ist scheinbar nicht der Fall, denn nitrierte Benzophenone — geprüft wurden m- und p-Nitrobenzophenon (B) — lösen sich in konz. Schwefelsäure farblos oder ganz schwach farbig auf. Der besonders bei längerem Stehen auftretende grünliche Farbton beruht augenscheinlich auf einer Veränderung, die mit der Halochromie nichts zu tun hat. Wenn aber bei diesen Nitrobenzphenonen das Auge keinen Einfluß der Nitrogruppe auf die Salzfarbe konstatiert, so kann dies dadurch bedingt sein, daß sich die Farbvorgänge allzu weit im Ultraviolett abspielen. Sehr stark kann die bathochrome Wirkung, wenn überhaupt vorhanden, aber nicht sein, denn folgender Vergleich (C) bei Benzophenonderivaten zeigt, daß die Nitrogruppe,

Tabelle B

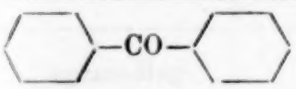
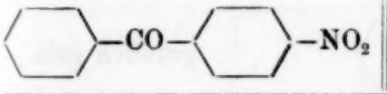
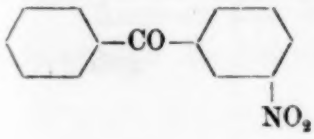
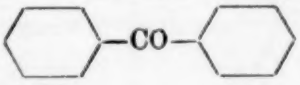
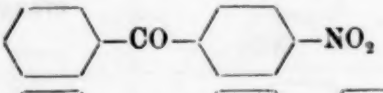
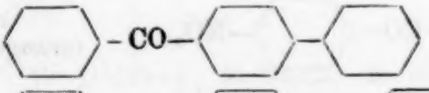
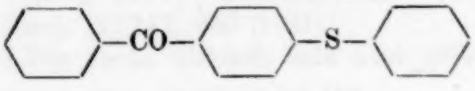
Formel	Eigenfarbe	Farbe in H_2SO_4-Konz.
	farblos	fast farblos
	aus Wasser farblos, aus Ligroin gelblich	farblos, beim Stehen grünlich
	fast farblos, mit gelblichem Ton, der beim Liegen bräunlich wird	fast farblos, mit leicht grünlichem Ton, der langsam stärker wird

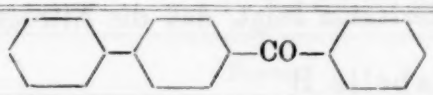
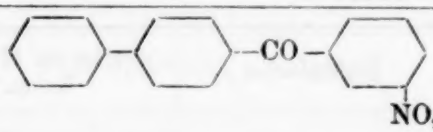
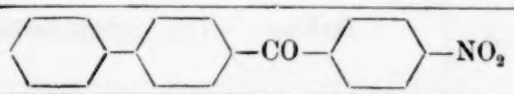
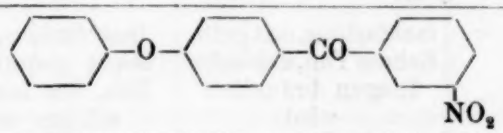
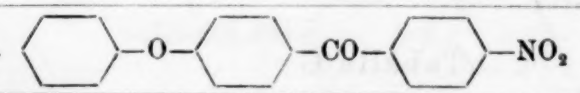
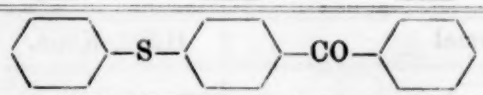
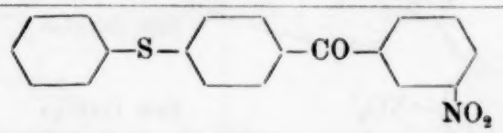
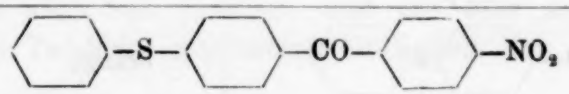
Tabelle C

Formel	H_2SO_4-Konz.
	fast farblos
	fast farblos
	orange
	rotorange

die, wie W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis und W. Schommer beobachtet haben[1]), in der Ketonkomponente eines Chalkons an bathochromer Wirkung direkt neben einer Phenyl- oder Phenthiolgruppe steht, an derselben Stelle, an der die beiden anderen genannten Gruppen kräftige bathochrome Wirkung zeigen, keinen wahrnehmbaren Effekt ausübt.

Ganz eindeutig wird das Bild jedoch da, wo schon beim Grundkörper sichtbare Halochromie auftritt, wie z. B. bei den folgenden Vergleichskörpern (D).

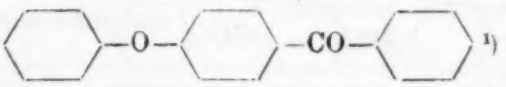
Tabelle D

	Formel	H_2SO_4-Konz.
1.		gelb (grünstichig)
2.		orangegelb
3.		gelborange
4.		grünlich gelb
5.		gelb
6.		orange
7.		rotorange
8.		orangerot
9.		rot (orangestichig)

[1]) A. a. O.

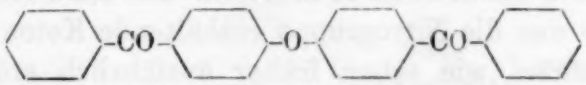
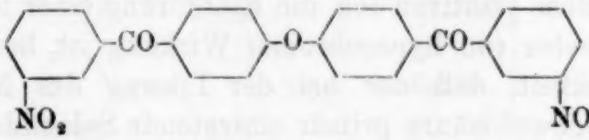
In allen Fällen wirkt hier die Nitrogruppe bathochrom auf die Salzfarbe, am stärksten in der p-Stellung; aber auch in m-Stellung ist noch deutlich bathochrome Wirkung zu spüren. Daß dies aber auch hier, wie in der Chalkonreihe, nur für solche Nitrogruppen gilt, die sich in dem der CO-Gruppe benachbarten Phenylkern befinden, zeigt die Halochromie folgender beiden Vergleichspaare der Nitrodiphenyläther- und der Nitrodiphenylsulfid-Reihe, bei denen die Nitrogruppe deutlich hypsochrome Wirkung zeigt (E).

Tabelle E

	Formel	H_2SO_4-Konz.
1.		grünlichgelb
2.	 [1]	grünstichig gelb
3.		rotorange [2]
4.		orange

Auch in der Reihe der Di-Nitrobenzoylderivate (F) zeigt sich die bathochrome Wirkung der Nitrogruppe.

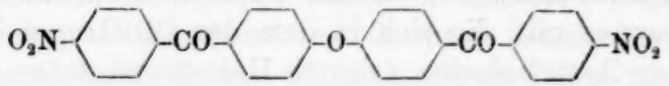
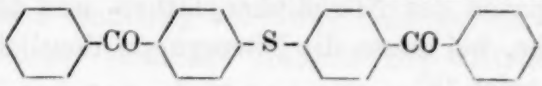
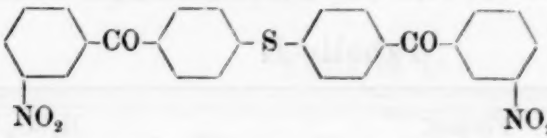
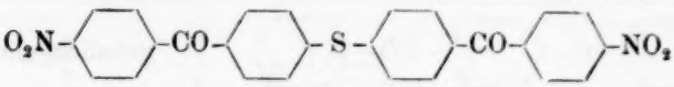
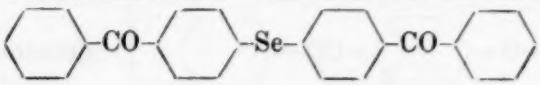
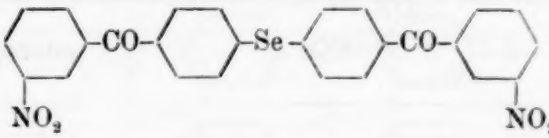
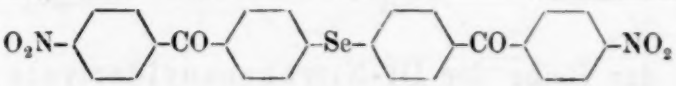
Tabelle F

	Formel	H_2SO_4-Konz.
1.		blaßgelb (grünstichig)
2.		gelb (bei Berührung orange)

[1]) W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering u. E. Hausdorfer, dies. Journ. [2] 117, 360 (1927).

[2]) Die Farbe verblaßt bald nach gelb.

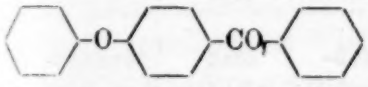
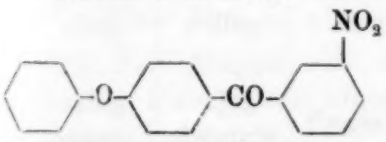
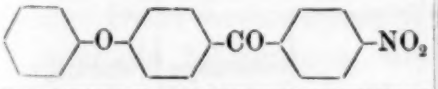
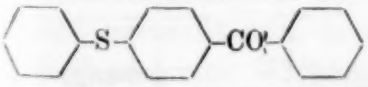
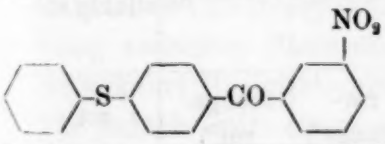
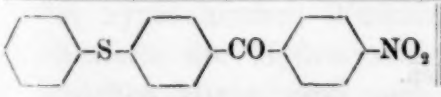
Tabelle F (Fortsetzung)

	Formel	H_2SO_4-Konz.
3.		rotorange (bei Berührung rot)
4.		orange (gelbstichig)
5.		orangerot
6.		rot (orangestichig)
7.		orangerot
8.		rot (orangestich.)
9.		tiefrot

Die voranstehend beschriebenen Farberscheinungen an Nitrokörpern wurden ausnahmslos in konz. Schwefelsäure beobachtet. In diesem Medium darf ja wohl eine Salzbildung angenommen werden. Ob aber diese Salzbildung die Ursache der tiefen Farbe ist, bleibt noch zu erörtern. Bei einer solchen Salzbildung würde das die Nitrogruppe enthaltende Keton zum positiven Ion gehören, wie schon früher ausführlich erörtert wurde. Da in einem positiven Ion die Einführung einer Nitrogruppe normalerweise von hypsochromer Wirkung ist, bestand somit die Möglichkeit, daß der bei der Lösung des Nitrokörpers in konz. Schwefelsäure primär eintretende Salzbildungsvorgang einen normalen Einfluß auf die Halochromie habe und daß die auftretende tiefe Farbe einer besonderen Reaktion der konz. Schwefelsäure mit dem positiven Ion bzw. viel-

leicht mit der Nitrogruppe desselben zuzuschreiben sei. Deshalb wurden sämtliche Nitrokörper auch auf ihr Farbverhalten in Eisessig plus 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und in Essigsäureanhydrid plus 3 Tropfen 70 prozent. Überchlorsäure untersucht. Es kann darauf verzichtet werden, alle Einzelergebnisse hier anzuführen, da sich aus ihnen kein klares Bild ergeben würde, sei es, daß die Farbnuancen in den verschiedenen Säuren bei verschiedenen Konzentrationen nicht übereinstimmten, sei es, daß Zwischenfarben auftraten, oder daß wegen Schwerlöslichkeit in Eisessig oder Acetanhydrid keine Farbbeobachtung in der Kälte möglich war. Zur Beantwortung der gestellten Frage genügt es aber, das Verhalten einiger Benzophenon- und Chalkonderivate vergleichend zu betrachten (G).

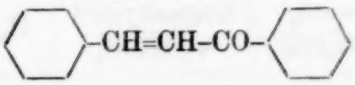
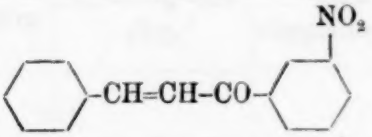
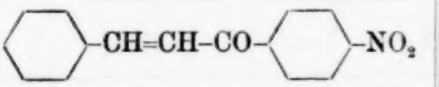
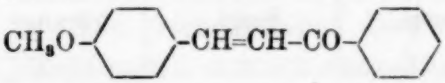
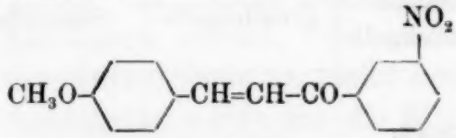
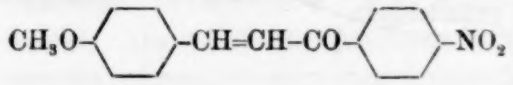
Tabelle G

Benzophenonderivate	Eisessig + H_2SO_4	Acetanhydrid + $HClO_4$	H_2SO_4-Konz.
	blaß-grünlichgelb	blaß-grünlich-gelb	grünlichgelb
	fast farblos	fast farblos	gelb
	desgl.	desgl.	orange
	schwach grünlichgelb	grünlichgelb	rotorange
	blaß-grünlichgelb	grünlichgelb	orangerot
	blaßgelb	blaßgelb	rot (orangestichig)

Wie aus Tabelle G ersichtlich, tritt die tiefe Farbe in verdünnten Lösungen nicht ein, sondern erst bei höherer Säurekonzentration. Daß dies aber keine den nitrierten Körpern

eigentümliche Erscheinung ist, lehrt das Verhalten des nitrofreien Grundkörpers, dessen eigentliche Halochromie auch erst in konz. Säure sichtbar wird. Diese Benzophenonderivate sind vermutlich noch nicht basisch genug, um in verdünnten Säuren Salze zu bilden. Wenn der Grundkörper dies tut, seine Nitroderivate aber nicht, so folgt hieraus, daß die Nitrogruppe auch da, wo sie schließlich in konz. Säuren bathochrom wirkt, auf die Basizität (in positiven Ionen) abschwächend wirkt. Dies geht besonders klar hervor aus folgender Tabelle (H), die Chalkonderivate enthält.

Tabelle H

Chalkonderivate	Eisessig + H_2SO_4	Acetanhydrid + $HClO_4$	H_2SO_4-Konz.
	grünlichgelb [1]	grünlichgelb [1]	grünlichgelb [1]
	blaßgrünlichgelb	blaßgrünlichgelb [2]	orangestichig gelb
	orange [3]	gelborange [4]	gelborange
		rotorange	rotorange
	rotorange	rotorange	orangestichig rot
	rotorange [5]	orangerot [5]	rot

[1]) Der Farbton ist etwas verschieden.
[2]) In der Kälte! In der Hitze tritt gelbe bis orange Farbe auf.
[3]) Wird bei Erhöhung der Säurekonzentration gelber.
[4]) Im ersten Moment dunkel, dann heller.
[5]) Gegenüber dem nicht nitrierten Grundkörper deutlich bathochrom.

Hier finden wir in der Metareihe der Benzaldehydderivate ganz ähnliche Verhältnisse, wie sie voranstehend bei den Benzophenonderivaten beobachtet wurden — in verdünnten Lösungen zeigt sich kaum eine Halochromie, auch nicht in Acetanhydrid-Überchlorsäure in der Kälte, beim Erhitzen der Lösung tritt diese jedoch sofort kräftig auf, so daß die Mischung von 70 prozent. Überchlorsäure mit Essigsäureanhydrid vor Zugabe der Substanz geschehen muß, da die hierbei auftretende Wärmetönung genügt, um gelborange Halochromie zu erzeugen. In der Parareihe zeigt sich die tiefe Salzfarbe auch in kalten verdünnten Lösungen sofort. Ebenso ist dies der Fall in der Anisaldehydreihe, ja es ist hier das Metaderivat noch so basisch, daß es schon in der Kälte mit Überchlorsäure dieselbe tiefe Halochromie zeigt wie in konz. Schwefelsäure (nur die Farbtönung ist etwas verschieden). Hier, das ist in Acetanhydrid-Überchlorsäure erkennt man auch deutlich die bathochrome Wirkung der Nitrogruppe auf der Halochromie. Damit ist nun die Frage, ob die tiefe Salzfarbe auf einer spezifischen Wirkung der konz. Schwefelsäure beruhe, in negativem Sinne entschieden.

Man darf es also als allgemeine Regel aussprechen, daß eine Nitrogruppe, die sich in einem der CO-Gruppe benachbarten Phenylkern eines Ketons befindet, die Salzfarbe bathochrom beeinflußt.

Diese bathochrome Wirkung der Nitrogruppe besteht, obwohl die Nitrogruppe, wie oben festgestellt, auf die Hydrolysenbeständigkeit der Salze abschwächend wirkt. Man könnte nun versucht sein, in der Basizitätsminderung die Ursache der bathochromen Wirkung zu sehen, haben doch schon vor zwei Jahren W. Dilthey und R. Wizinger auf einen Zusammenhang zwischen Basizitätsverstärkung und Farbaufhellung bzw. umgekehrt Basizitätsminderung und Farbvertiefung hingewiesen. Da jedoch mit einer solchen Erklärung die Diskrepanz mit der hypsochromen Wirkung andersständiger Nitrogruppen, die ebenfalls die Hydrolysenbeständigkeit der Salze herabsetzen, bestehen bliebe, muß noch ein anderer vorläufig unsichtbarer Grund für die eigentümliche Farbwirkung der Nitrogruppe vorhanden sein.

Versuche

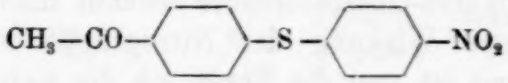
4'-Nitrophenyl-4-biphenylketon (Formel D, 3)

Dieses Nitroketon wurde aus Biphenyl und 4-Nitrobenzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid mit fast 90% Ausbeute erhalten. Es bildet aus Benzol–Ligroin farblose, bei 164° schmelzende Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelb-oranger Farbe lösen.

0,1269 g Subst.: 0,3491 g CO_2, 0,0501 g H_2O. — 0,2581 g Subst.: 10,6 ccm N (23°, 760,5 mm).

$C_{19}H_{13}O_3N$ (M=303)	Ber. C 75,22	H 4,32	N 4,61
	Gef. „ 75,03	„ 4,41	„ 4,74

4-(4-Nitrophenthiol)-acetophenon,



Eine Lösung von 23 g p-Nitrodiphenylsulfid, welches nach der zur Erzielung besserer Ausbeuten etwas abgeänderten Vorschrift von F. Kehrmann und E. Bauer[1]) bereitet wurde, in 150 ccm trocknem Nitrobenzol versetzt man unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Turbinieren derart mit 66 g heiß pulverisiertem Aluminiumchlorid, daß die hierbei auftretende Wärmetönung die Temperatur der Masse nicht über 45° steigert. Nach Absinken der Temperatur auf 35° gibt man unter weiterem Turbinieren tropfenweise 15,4 g Acetylbromid zu. Erst nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung steigert man die Temperatur und hält sie noch etwa eine halbe Stunde bei etwa 50°. Nach Eingießen in mit Eisstückchen versetzte Salzsäure entfernt man das Nitrobenzol am besten durch Wasserdampfdestillation im Vakuum, so daß der Siedepunkt des Wassers etwa bei 50° liegt. Das zurückbleibende braune Öl erstarrt nach einiger Zeit und wird mit Ligroin ausgekocht. Die zunächst bräunlichen Krystalle werden durch Tierkohle weitgehend entfärbt, bleiben aber schwach gelblich und zeigen

---

[1]) F. Kehrmann u. E. Bauer, Ber. 29, 2364 (1896), vgl. R. Dinklage, Diss. Bonn (1930).

einen Schmelzpunkt von 119°. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

0,149 g Subst.: 0,3355 g CO_2, 0,0564 g H_2O.

$C_{14}H_{11}O_3NS$ (M=273)	Ber. C 61,54	H 4,03
	Gef. „ 61,41	„ 4,23

4'-(4-Nitrophenthiol)-chalkon (Formel A, 2)

1 Mol 4-Nitrophenthiolacetophenon wird mit $1^1/_5$ Mol Benzaldehyd in heißem Äthylalkohol gelöst und nach Zusatz von Natriummethylatlösung bis zum plötzlich eintretenden Farbwechsel erhitzt. Die ausfallende Krystallmasse wird aus Ligroin umkrystallisiert und bildet dann schwefelgelbe Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure mit rotoranger, mit der Zeit nachdunkelnder Farbe lösen. Der Körper schmilzt bei 142° (wird dann anscheinend wieder fest, so daß die Schmelze erst gegen 180° beginnt, klar zu werden.

3,176 mg Subst.: 0,106 ccm N (21,5°, 761 mm).[1])

$C_{21}H_{15}O_3NS$ (M=361)	Ber. N 3,8	Gef. N 3,9

4-Methoxy-4'-(p-Nitrophenthiol)-chalkon (Formel A, 4)

Anisaldehyd und 4-Nitrophenthiolacetophenon werden, wie oben beschrieben, kondensiert. Es resultieren aus Ligroin gelbe Krystalle vom Schmp. 154°, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter, beim Stehen nachdunkelnder Farbe lösen.

3,163 mg Subst.: 0,106 ccm N (20°, 763 mm).[2])

$C_{22}H_{17}O_4NS$ (M=391)	Ber. N 3,6	Gef. N 3,9

3,4-Methylendioxy-4'-(p-nitrophenthiol)-chalkon (Formel A, 6)

Dieses Piperonal-chalkon bildet aus Ligroin gelbe Krystalle vom Schmp. 174°, die sich in konz. Schwefelsäure rotviolett (nachdunkelnd) lösen.

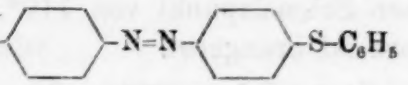
3,151 mg Subst.: 0,098 ccm N (22,5°, 761 mm).[1])

$C_{23}H_{17}O_4NS$ (M=403)	Ber. N 3,6	Gef. N 3,6

---

[1]) Analyse der Feinchemie Dr. Schoeller.

[2]) Die Mikro-N-Bestimmung verdanken wir Herrn Dr. A. Hansen.

Azodiphenylsulfid, 

Das voranstehend benötigte p-Nitrodiphenylsulfid wurde nach F. Kehrmann und E. Bauer[1]) aus Thiophenolnatrium und p-Brom-nitrobenzol in alkoholischer Lösung bereitet. Bei einem Versuch, das p-Bromnitrobenzol durch p-Chlornitrobenzol zu ersetzen, wobei an Stelle von Äthylalkohol Isobutylalkohol zur Verwendung kam, wurde der gesuchte Nitrokörper nicht erhalten, sondern ein aus Ligroin in schönen orangegelben Nadeln krystallisierender Körper, dessen Schmelzpunkt bei 121 bis 122° liegt. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett, in verdünnten Säuren ist er unlöslich.

4,822 mg Subst.: 12,9 mg CO_2, 1,97 mg H_2O. — 2,597 mg Subst.: 0,162 ccm N (22°, 765 mm). — 0,4313 mg Subst. in 21,9 g Benzol: 0,29° Gefrierpunktserniedrigung.

$C_{24}H_{18}N_2S_2$ (M=398)	Ber. C 72,4	H 4,5	N 7,04	Mol.-Gew.	398
	Gef. „ 72,96	„ 4,57	„ 7,26	„	349

Daß es sich bei dieser Verbindung um einen Azokörper handelt, zeigte das Resultat der Reduktion. Während mit Zinkstaub und Eisessig die Reduktion nur bis zu einer zwar gut krystallisierenden, aber sehr unbeständigen Hydrazoverbindung führte, ergab die Reduktion mit Zinkchlorür in Eisessig die Spaltung an der Azobrücke unter Bildung des bei 98° schmelzenden p-Aminodiphenylsulfids, da die Mischschmelzprobe mit letzterem keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

4-(4-Nitrobenzoyl)-diphenyläther (Formel D, 6)

Zu einer Lösung von 10 g (1,5 Mol) Diphenyläther in wenig Schwefelkohlenstoff, der über 16 g (1,5 Mol) Aluminiumchlorid steht, läßt man allmählich eventuell unter Kühlung eine Schwefelkohlenstofflösung von 6,7 g (1 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid fließen. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung gießt man den Schwefelkohlenstoff, der das unveränderte Diphenyloxyd enthält, ab und arbeitet in üblicher Weise auf. Man erhält in einer Ausbeute von 14 g aus Alkohol farblose Krystalle, die bei 121—122° schmelzen und mit konz. Schwefel-

[1]) A. a. O.

säure bei Berührung braunrot werden, dann in orange, allmählich abblassende Lösung gehen.

0,1612 g Subst.: 0,4218 g CO_2, 0,0566 g H_2O. — 0,1282 g Subst.: 5,05 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{19}H_{13}O_4N$ (M=319)	Ber. C 71,45	H 4,1	N 4,4
	Gef. „ 71,4	„ 3,9	„ 4,6

4-(3-Nitrobenzoyl-)diphenyläther (Formel D, 5)

Die Darstellungsweise dieses Körpers war analog der voranstehend bei der p-Verbindung beschriebenen und verlief mit fast quantitativer Ausbeute. Die aus Alkohol erhaltenen farblosen Krystalle schmelzen bei 87—88° und lösen sich in konz. Schwefelsäure gelb.

0,1392 g Subst.: 5,2 ccm N (19°, 765 mm).

$C_{19}H_{13}O_4N$ (M=319) Ber. N 4,4 Gef. N 4,4

Die Reduktion dieses Nitrokörpers nach der voranstehend beschriebenen Methode ergab 4-(3-Aminobenzoyl-)diphenyläther, der als salzsaures Salz isoliert wurde, welches bei 200—206° unter Zersetzung schmilzt und in konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösungsfarbe gibt.

0,1252 g Subst.: 0,0552 g AgCl.

$C_{19}H_{16}O_2NCl$ (M=325,6) Ber. Cl 10,89 Gef. Cl 10,91

Das mit Benzoylchlorid in Pyridin aus dem salzsauren Salz bereitete Benzoylderivat bildet aus Alkohol gelbweiße Nadeln, die bei 127° schmelzen.

0,1494 g Subst.: 4,7 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{26}H_{19}O_3N$ (M=393) Ber. N 3,6 Gef. N 3,7

Das salzsaure Salz des Amins ist diazotierbar und liefert anschließend mit β-Naphthol alkalisch gekuppelt einen aus Ligroin in orangeroten Blättchen krystallisierenden Azofarbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löst.

0,142 g Subst.: 7,8 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{29}H_{20}O_3N_2$ (M=444) Ber. N 6,3 Gef. N 6,4

4,4'-Di-(4-nitrobenzoyl-)diphenyläther (Formel F, 3)

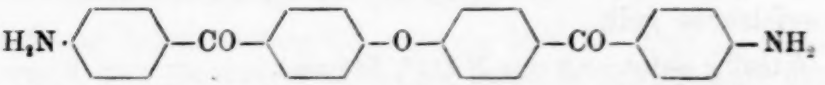
1 Mol Diphenyläther, 2 Mol p-Nitrobenzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff werden nach und nach mit $2^1/_4$ Mol ge-

pulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Die anfangs stürmische Reaktion wird schließlich auf dem Wasserbad zu Ende geführt. In fast quantitativer Ausbeute werden nach Reinigen des Rohproduktes durch Umlösen in Pyridin farblose Krystalle vom Schmp. 226° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure mit rotoranger Farbe lösen.

0,1448 g Subst.: 0,3529 g CO_2, 0,0437 g H_2O. — 0,1844 g Subst.: 9,5 ccm N (15°, 755 mm).

$C_{26}H_{16}O_7N_2$ (M = 368)	Ber.	C 66,65	H 3,4	N 6,04
	Gef.	„ 66,4	„ 3,4	„ 6,07

4,4′-Di-(4-aminobenzoyl)-diphenyläther,



Bei der Reduktion des Nitrokörpers mit Zinnchlorür in Eisessig–Chlorwasserstoff scheidet sich das Zinndoppelsalz des Amins in orangeroten Krystallen teilweise aus. Da das Salz zerfließlich ist, isoliert man es nicht, sondern trägt es mit der Mutterlauge, wie voranstehend beschrieben, in 20prozent. Natronlauge ein. Das Rohamin wird zunächst aus Pyridin–Alkohol, dann aus Toluol umkrystallisiert, so in hellgelben bei 177 bis 178° schmelzenden Krystallen, die sich in konz. Schwefelsäure orangestichig gelb lösen, erhalten.

0,1578 g Subst.: 0,4415 g CO_2, 0,0709 g H_2O. — 0,1392 g Subst.: 8,4 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{26}H_{20}O_3N_2$ (M = 408)	Ber.	C 76,4	H 4,9	N 6,86
	Gef.	„ 76,3	„ 5,0	„ 6,9

Das salzsaure Salz wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung des Amins als farbloser Niederschlag erhalten.

0,1396 g Subst.: 0,0808 g AgCl.

$C_{26}H_{22}O_3N_2Cl_2$ (M = 481) Ber. Cl 14,7 Gef. Cl 14,3

Das Chlorhydrat ist diazotierbar und dann kuppelungsfähig. Der Azofarbstoff mit β-Naphthol bildet ein rotorangefarbiges Pulver, welches sich in konz. Schwefelsäure dunkelrot, in auffallendem Licht blau löst.

0,1046 g Subst.: 6,95 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{46}H_{30}O_5N_4$ (M = 718) Ber. N 7,8 Gef. N 7,6

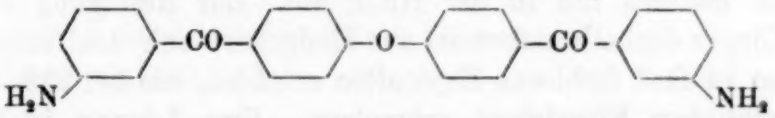
4,4'-(3-Nitrobenzoyl)-diphenyläther (Formel F, 2)

Die Darstellung dieses Nitrokörpers aus Diphenyläther und m-Nitrobenzoylchlorid geschah entsprechend der bei der p-Verbindung angegebenen Vorschrift. Das Rohprodukt wurde aus Pyridin mit Tierkohle umgelöst in farblosen, bei 175° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen (beim Betupfen orange).

0,1104 g Subst.: 0,2694 g CO_2, 0,0385 g H_2O. — 0,1743 g Subst.: 9,05 ccm N (20°, 767 mm).

$C_{26}H_{16}O_7N_2$ (M=368)	Ber. C 66,65	H 3,4	N 6,0
	Gef. „ 66,55	„ 3,9	„ 6,1

4,4'-Di-(3-aminobenzoyl)-diphenyläther,



Auch hier wurde die Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig–Chlorwasserstoff vorgenommen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Diamin aus Xylol als grünlichgelbes Krystallpulver erhalten, welches sich in konz. Schwefelsäure mit rotoranger Farbe löst und bei 150—151° schmilzt.

0,1348 g Subst.: 0,379 g CO_2, 0,0626 g H_2O. — 0,1526 g Subst.: 8,8 ccm N (23°, 748 mm).

$C_{26}H_{20}O_3N_2$ (M=408)	Ber. C 76,4	H 4,9	N 6,9
	Gef. „ 76,7	„ 5,4	„ 6,6

Da der Körper in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, geschieht die Reinheitsprüfung am besten mit Natriumnitrit nach Aufkochen mit Salzsäure, wobei eine klare Diazoniumlösung entsteht. Diese Lösung gibt mit β-Naphthol einen aus Pyridin krystallisierbaren orangefarbigen, bei etwa 245° schmelzenden Azofarbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure rot mit ganz schwach violettem Ablauf löst.

0,1294 g Subst.: 8,6 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{46}H_{30}O_5N_4$ (M=718)	Ber. N 7,8	Gef. N 7,8

3-(3-Nitrobenzoyl)-diphenylsulfid (Formel D, 8)

Aus 20 g Diphenylsulfid, 15 g m-Nitrobenzoylchlorid, 23 g Aluminiumchlorid in 140 ccm Schwefelkohlenstoff wurden bei langsam geleiteter Reaktion 17 g aus Ligroin umgelöste, fast

farblose Krystalle vom Schmp. 128—129° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure orangerot lösen.

0,1184 g Subst.: 4,1 ccm N (16°, 759 mm).

$C_{19}H_{13}O_3NS$ Ber. N 4,18 Gef. N 4,16

Di-4,4'-(3-Nitrobenzoyl)-diphenylsulfid (Formel F, 5)

Eine Lösung von 4 g Diphenylsulfid, 9,2 g m-Nitrobenzoylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit 17,5 g Aluminiumchlorid versetzt und die Reaktion bei Wasserbadtemperatur beendet. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 10 g des Dinitrokörpers erhalten. Derselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, nur Nitrobenzol und Acetanhydrid nehmen ihn in der Hitze auf. Zur Reinigung wurde der Körper deshalb mehrmals aus Essigsäure-anhydrid umgelöst und so in fast farblosen Krystallen erhalten, die bei 229–230° zu gelblicher Flüssigkeit schmelzen. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

0,1481 g Subst.: 7,1 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{26}H_{16}O_6N_2S$ Ber. N 5,8 Gef. 5,53

Di-4,4'-(4-Nitrobenzoyl)-diphenylsulfid (Formel F, 6)

Aus 4 g Diphenylsulfid, 9,2 g p-Nitrobenzoylchlorid, 17,5 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 10,3 g Dinitrokörper erhalten, welcher seiner Schwerlöslichkeit in den meisten Solventien wegen aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde und so als fast farbloses Krystallpulver vom Schmp. 278° (wird vorher weich, gelbe Schmelze) erhalten wurde. Es löst sich in konz. Schwefelsäure orangestichig rot.

0,1994 g Subst.: 10,0 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{26}H_{16}O_6N_2S$ Ber. N 5,8 Gef. N 5,84

Di-4,4'-(3-Nitrobenzoyl)-diphenylselenid (Formel F, 8)

Aus 5 g Diphenylselenid, 9,2 g m-Nitrobenzoylchlorid, 17,5 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden nach Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbad 11 g Dinitroverbindung erhalten. Auch dieser Selenkörper ist schwer löslich, kann aber aus viel Acetanhydrid umkrystallisiert und in fast farblosen Krystallen erhalten werden, die bei 221—222°

eine grünlichgelbe Schmelze geben. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangestichig rot.

0,2016 Subst.: 8,8 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{26}H_{16}O_6N_2Se$ Ber. N 5,3 Gef. N 5,12

Di-4,4'-(4-Nitrobenzoyl)-diphenylselenid (Formel F, 9)

Aus 5 g Diphenylselenid, 9,2 g p-Nitrobenzoylchlorid, 17,5 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden in voranstehend beschriebener Weise gegen 11 g Selenid erhalten. Das sehr schwer lösliche Produkt fällt aus Nitrobenzol in gelblichen Kryställchen vom Schmp. 267—268° (wird vorher weich, gelbe Schmelze), die sich in konz. Schwefelsäure tiefrot lösen.

0,1394 g Subst.: 6,5 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{26}H_{16}O_6N_2Se$ Ber. N 5,3 Gef. N 5,42

4-Benzoyl-4'-nitrodiphenylsulfid (Formel E, 4)

Da der Nitrokörper nur schwierig mit Säurechloriden in Reaktion tritt, wurde die Kondensation in Nitrobenzol vorgenommen. Zu einer Lösung von 20 g p-Nitrodiphenylsulfid, 18 g Benzoylchlorid in 200 ccm reinem Nitrobenzol gibt man unter Eiskühlung 46 g Aluminiumchlorid, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Da sich hierbei auch bei Zimmertemperatur kein HCl entwickelte, wurde auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der nunmehr stattfindenden Chlorwasserstoffentwicklung erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Abblasen des Nitrobenzols mit Wasserdampf wurde der rotbraune Rückstand mehrmals mit Ligroin ausgekocht. Man erhält so aus Ligroin mehrmals umgelöst, fast farblose, bei 145° gelb schmelzende Krystalle, die in konz. Schwefelsäure mit orange Farbe löslich sind. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 10,5 g.

0,2208 g Subst.: 7,85 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{19}H_{13}O_3NS$ Ber. N 4,18 Gef. 4,14

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über N-Diäthylamino-N′-phenylharnstoff

Von **R. Stollé** und **W. Brandt**

(Eingegangen am 6. Dezember 1930)

Charles D. Hurd und Le Roy N. Spence[1]) sprechen das Einwirkungsprodukt von Phenylisocyanat auf Diäthylhydrazin als einen Carbodiimidabkömmling

$$C_6H_5.N{=}C{=}N{-}N(C_2H_5)_2$$

an und finden auch einen Stickstoffwert, der dem für $C_{11}H_{15}N_3$ berechneten entspricht.

Edward Renouf[2]) hat bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf unsym. Dimethylhydrazin das zu erwartende Semicarbazid erhalten, das mit dem von R. Stollé[3]) und H. Nieland durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf das durch Verkochung von Dimethylcarbaminsäureazid gewonnene Produkt übereinstimmt.

Daß der bei der Einwirkung von unsym. Diäthylhydrazin entstehende Körper ein Carbodiimidabkömmling sein sollte, erschien uns so unwahrscheinlich, daß wir zu einer Nachprüfung mit dem nach der E. Fischerschen Methode (durch Reduktion von Nitrosodiäthylamin) dargestellten unsym. Diäthylhydrazin schritten. Dieses lieferte mit Phenylisocyanat unter den Bedingungen, wie sie Hurd und Spence[4]) anwandten, glatt

N-Diäthylamino-N′-phenylharnstoff

und zeigte auch den von diesen angegebenen Schmelzpunkt, ergab aber bei der Analyse nicht auf ein Carbodiimid-, sondern auf ein Semicarbazidderivat stimmende Werte.

3,710 mg Subst.: 8,680 mg CO_2, 2,750 mg H_2O. — 2,675, 3,755 mg Subst.: 0,474, 0,663 ccm N (19°, 16°, 754, 754 mm).

$C_{11}H_{17}ON_3$ (207)	Ber. C 63,80	H 8,22	N 20,30
	Gef. „ 63,81	„ 8,04	„ 20,63, 20,69

[1]) Am. Soc. **49**, I, 273; Chem. Zentralbl. **1927**. I, 1434.
[2]) Ber. **13**, 2172 (1880). [3]) Dies. Journ. **117**, 202 (1927). [4]) A. a. O.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Chinonbildung aus Nitroacetaminohydrochinon

Von **Gustav Heller** und **Theodor Hemmer**

(Eingegangen am 10. Dezember 1930)

Nietzki[1]) hat gefunden, daß Hydrochinondiacetat ebenso wie Dinitrohydrochinon unterhalb 0° durch rauchende Salpetersäure in Dinitrodioxychinon (Nitranilsäure) übergeführt wird. Da es nicht gelingt, dieses aus Chinon zu erhalten, so nimmt er an, daß durch die Oxydation die Chinongruppe neu eingeführt wird.

Wir haben gelegentlich untersucht, ob nach dem Austausch einer Nitrogruppe im Dinitrohydrochinon gegen die Acetaminogruppe die Oxydation noch in derselben Weise verläuft, und fanden, daß Nitroacetaminohydrochinon, welches durch partielle Reduktion der Dinitroverbindung leicht erhältlich ist, ebenfalls durch rauchende Salpetersäure zum Nitroacetaminodioxychinon oxydiert wird. Die orangegelbe Substanz ist sehr empfindlich und wird beim Erwärmen mit manchen Lösungsmitteln zersetzt. Aus Essigester sowie Eisessig läßt sie sich aber bei einiger Vorsicht umkrystallisieren; die rote alkalische Lösung verändert sich bald unter Braunfärbung. Im Gegensatz dazu bildet die schwarze alkalische Lösung des freien, aus Nitranilsäure erhaltenen Nitroaminodioxychinons nach Nietzki[2]) ein gut krystallisierendes Salz, aus dessen konz. Lösung Säure die Substanz in orangeroten Prismen abscheidet.

Chromsäure wirkt in anderer Weise auf Nitroacetaminohydrochinon ein. Es entsteht anscheinend ein Nitroacetaminomonooxychinon. Leider ließ sich die Substanz nicht ganz rein

[1]) Ann. Chem. **215**, 143 (1882).
[2]) Ber. **16**, 2094 (1883); **18**, 500 (1885).

erhalten, so daß eine weitere Erörterung des Reaktionsmechanismus unterbleiben muß.

Wird die alkoholische Lösung des Nitroacetaminodioxychinons mit Anilin erwärmt, so werden die Hydroxyle gegen Anilinreste ausgetauscht und es entsteht 4-Nitro-2-acetamino-3,6-dianilinochinon; die gleiche Verbindung wird auch aus der Monooxyverbindung erhalten.

Beschreibung der Versuche

Das nach Nietzki durch Nitrieren von Diacetylhydrochinon erhaltene Dinitrohydrochinonacetat wird vorteilhafter nicht mit Natronlauge, sondern mit 5 prozent. Schwefelsäure verseift; unter Anwendung von 12—15 Teilen der Säure geht die Substanz beim Erhitzen auf dem Wasserbade innerhalb einiger Stunden in Lösung und krystallisiert acetylfrei beim Erkalten aus. Durch nochmaliges Umlösen aus Wasser wird die Verbindung rein vom Schmp. 136° erhalten.

2,5-Nitroacetaminohydrochinon

1 g Dinitrohydrochinon wurde in 3 g Eisessig suspendiert und mit der für die Reduktion einer Nitrogruppe berechneten Menge Zinnchlorür, 3,4 g, welche in der doppelten Menge konz. Salzsäure gelöst war, im Laufe einer Stunde versetzt, wobei man die Temperatur nicht über Handwärme steigen ließ. Die Substanz ging allmählich in Lösung; nach einigem Erwärmen auf 40—50° wurde kalt mit gesättigter Natriumacetatlösung nahezu abgestumpft und Essigsäureanhydrid zugefügt, worauf beim Durchrühren rote Krystallnadeln sich abschieden. Ausbeute 74%. Durch Umkrystallisieren aus viel Wasser oder Alkohol erhielt man ziegelrote Nadeln, die gegen 226° verkohlen, ohne zu schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzol und Äther.

0,1796 g Subst.: 0,2983 g CO_2, 0,0642 g H_2O. — 0,1944 g Subst.: 22 ccm N (16°, 754 mm).

$C_8H_8O_5N_2$	Ber.	C 45,28	H 3,77	N 13,20
	Gef.	„ 45,30	„ 4,00	„ 13,26

Das Triacetylderivat schmilzt bei 183—184°.

2,5-Nitroaminohydrochinon

Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt durch Erhitzen mit reichlichen Mengen 5 prozent. Salzsäure unter Rückfluß bis zur Lösung. Nach starkem Eindampfen scheidet sich die Substanz auf Zugabe von Natriumacetat ab. Man erhält aus Benzol rote Krystalle, welche bei 154° verkohlen. Die Substanz ist in Aceton, Alkohol und heißem Wasser löslich.

0,2208 g Subst.: 0,3422 g CO_2, 0,0669 g H_2O. — 0,1563 g Subst.: 22,5 ccm N (18°, 749 mm).

$C_6H_6O_4N_2$	Ber. C 42,35	H 3,53	N 16,47
	Gef. „ 42,27	„ 3,39	„ 16,64

Durch Erhitzen mit verdünntem Alkali erfolgt Farbenumschlag von Blau über Grün nach Gelb hin. Durch Diazotieren konnte keine charakteristische Substanz erhalten werden.

2-Nitro-5-acetamino-3,6-dioxychinon

Je 0,1 g Acetaminonitrohydrochinon wurden in 1 g Eisessig suspendiert und unter Eiskühlung und Schütteln tropfenweise mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis Lösung eingetreten war, worauf in der Kälte Krystallisation erfolgte, welche nach 15 Minuten abfiltriert werden muß und mit wenig kaltem Eisessig gewaschen wird. Durch zweimalige vorsichtige Krystallisation aus Essigester wurden orangegelbe Prismen erhalten, die bei 130° sich rot färbten, bei 150° begann die Zersetzung und gegen 164° schmolz die Substanz unter Aufschäumen. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aceton leicht löslich, auch in warmem Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, Äther. Aus der Mehrzahl der Lösungsmittel wurden nur Zersetzungsprodukte erhalten. In Natronlauge löst sich die Verbindung dunkelrot, nach einigen Minuten erfolgt Braunfärbung.

Im Exsiccator bis zur Konstanz getrocknet, hält die Substanz $^1/_2$ Mol. Wasser fest, welches gegen 115° entweicht.

0,2082 g Subst.: 0,29 g CO_2, 0,0616 g H_2O. — 0,0958 g Subst.: 9,3 ccm N (20°, 761 mm).

$C_8H_6O_7N_2$, $^1/_2 H_2O$	Ber. C 38,24	H 2,79	N 11,15
	Gef. „ 38,00	„ 3,31	„ 11,32

0,1069 g Subst.: 0,1565 g CO_2, 0,0250 g H_2O. — 0,1851 g Subst.: 19,25 ccm N (23°, 748 mm).

$C_8H_6O_7N_2$	Ber. C 39,66	H 2,47	N 11,57
	Gef. „ 39,92	„ 2,61	„ 11,80

Durch vorsichtige Oxydation des Acetaminonitrohydrochinons mit Chromsäure in Eisessig wurde eine Verbindung in geringer Menge erhalten, welche aus Essigester krystallisierte, sich oberhalb 140° allmählich schwärzte und nicht ganz einheitlich war. Sie scheint ein Monooxynitroacetaminochinon zu sein, da sie mit Anilin in Alkohol das gleiche, nachstehend beschriebene Derivat gab.

0,0812 g Subst.: 8,6 ccm N (18°, 764 mm).

$C_8H_6O_6N_2$	Ber. N 12,38	Gef. N 12,49

3,6-Dianilino-2-acetamino-5-nitrochinon

0,2 g Nitroacetaminodioxychinon wurden in 3—4 ccm Alkohol gelöst und mit 1 g Anilin versetzt. Bei vorsichtigem Erwärmen trat Farbvertiefung ein und beim Erkalten erfolgte Krystallisation. Aus viel Alkohol wurden stahlblaue Nadeln erhalten, welche sich ab 260° allmählich zersetzten. Leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, schwer in Benzol.

0,1251 g Subst.: 0,2804 g CO_2, 0,0445 g H_2O. — 0,0513 g Subst.: 6,33 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{20}H_{16}O_5N_4$	Ber. C 61,22	H 4,08	N 14,29
	Gef. „ 61,13	„ 3,98	„ 14,32

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Über die Einwirkung von Brom auf Phenole

Von **Gustav Heller**

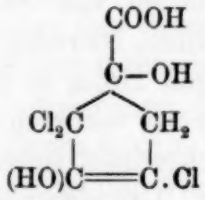
(Nach Versuchen von **Werner Dietrich, Theodor Hemmer, Horst Kätzel, Erhard Rottsahl** und **P. G. Zambalos**)

(Eingegangen am 10. Dezember 1930)

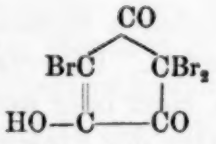
Aliphatische Ketten werden bekanntlich durch den Eintritt von Sauerstoff gelockert, so daß in vielen Fällen, namentlich durch Säure und Alkali, Spaltung oder Umformungen eintreten.

In der aromatischen Reihe hat man bei Phenolen unter der Einwirkung von Halogen manchmal tiefergreifende Veränderungen beobachtet. Brom und Chlor vermögen allerdings Phenol und auch die Dioxybenzole bei Wasserbadtemperatur nicht zu spalten; es bilden sich vielmehr Substitutionsprodukte oder es entsteht Chlor- und Bromanil. Mit Chlor und Alkali wird aber schon das einfache Phenol nach Hantzsch[1]) in eine Verbindung übergeführt, die zuerst als Trichlordioxyamenylcarbonsäure, später als Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure (2,2,4-Trichlorcyclopentanol(1)-on-(2)-carbonsäure(1)[2]) (I) aufgefaßt wurde und nach Kekulé wird durch Chlordioxyd ($H_2SO_4 + KClO_3$) schon Benzol zu Trichloracetylacrylsäure $CCl_3.CO.CH=CH.COOH$ abgebaut.

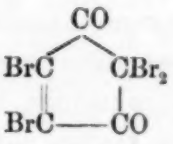
I



II



IIa



[1]) Ber. **20**, 2781 (1887); **22**, 1246 (1889); G. Hoffmann, **22**, 1264 (1889).

[2]) Bezeichnung im Handbuch von Beilstein.

Erst wenn drei Hydroxyle im Benzolkern enthalten sind, erfolgt mit Halogen Ringspaltung, so beim Phloroglucin und der Gallussäure. Bromanilsäure (Dibromdioxychinon) wird von Brom und Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur in Tribromtriketo-R-pentan (II) übergeführt, wobei ein Bromadditionsprodukt als Zwischenstufe entsteht.[1]) Durch Phosphorpentabromid geht das Tribromderivat in Tetrabromdiketo-R-penten (IIa) über.

Es wurde nun beobachtet, daß 2,5-Nitroacetaminohydrochinon schon bei gewöhnlicher Temperatur durch überschüssiges Brom in das gleiche Endprodukt, Tetrabromdiketo-R-penten (II) verwandelt wird. Der Mechanismus der Reaktion konnte verfolgt und festgestellt werden, daß sich zuerst ein Dibrom-, darauf Tribromacetaminochinon bildet, welche beide isoliert wurden, und daß dann als nächstes Einwirkungsprodukt das Pentenderivat sich bildet. Bezüglich eines weiteren Zwischenproduktes siehe später. Es wird also zunächst die Nitrogruppe verdrängt; da andererseits Hydrochinon und Dinitrohydrochinon, wie wir uns überzeugten, durch Brom nur in Tetrabromchinon übergeführt werden, so war also die Acetaminogruppe die Veranlassung zur Aufspaltung, und es wurde weiter vermutet, daß in der Heteropolarität, welche die Substanzen durch die Anwesenheit von NO_2, Br einerseits und der Acetaminogruppe andererseits annehmen müssen, der Grund für die leichte Aufspaltbarkeit zu suchen sei. Einer der nächsten Versuche zeigte dann auch, daß diese Auffassung nicht unbegründet ist, da Acetpikraminsäure (2-Acetamino-4,6-dinitrophenol) durch Brom in Eisessig zwar nicht in der Kälte, aber bei Wasserbadtemperatur dasselbe Pentenderivat ergab.

Daraufhin ist unter dem neuen Gesichtspunkt das ganze Gebiet eingehend untersucht und das Verhalten von Nitroaminophenolen, Nitroacetamino-, Dinitroacetamino-, Nitrodiacetaminophenolen und ähnlichen Substanzen gegen Brom in Eisessiglösung geprüft worden. Überraschenderweise verliefen die Reaktionen nicht nach einer oder wenigen Richtungen, sondern es traten zahlreiche Arten der Einwirkung auf. Um eine Über-

[1]) H. Landolt, Ber. **25**, 842 (1892); Hantzsch, **21**, 2440 (1888); Henle, Ann. Chem. **352**, 50 (1906).

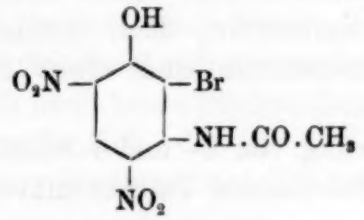
sicht über die einzelnen Umsetzungen geben zu können, scheint es zweckmäßig zu sein, verschiedene Kategorien aufzuführen, in welche das Material untergebracht werden kann.

I. Brom wirkt gar nicht ein. Es ist das zuweilen der Fall, wenn die Phenolgruppe geschützt ist. So wird 4,6-Dinitro-3-acetamino-1-acetoxybenzol von überschüssigem Bromeisessig auf dem Wasserbade nicht angegriffen.

Auch eine tribromierte Substanz 2,4,6-Tribrom-3-acetamino-5-nitrophenol, welche aus der früher beschriebenen Aminoverbindung[1]) durch Acetylieren dargestellt wurde, blieb bei der Behandlung mit Brom-eisessig in der Hitze unverändert.

II. Brom tritt nur substituierend in den Kern ein. Wird 4,6-Dinitro-3-acetaminophenol mit Brom-eisessig auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt das Halogen in 2 ein (III), gleich-

III



zeitig wird die Acetylgruppe eliminiert. Die Konstitution der Verbindung ergibt sich daraus, daß sie durch Diazotieren und Verkochen mit Wasser, ferner auch durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure in 4,6-Dinitro-2-brom-1,3-resorcin übergeht.

Bei der Einwirkung von Brom-eisessig auf 4-Nitro-2-acetamino-1,3-resorcin tritt ein Bromatom wohl in 6 ein; stärkere Einwirkung verändert das Molekül in unübersichtlicher Weise.

Die Halogenierung von 6-Nitro-3-acetaminophenol führt zu 2,4-Dibrom-6-nitro-3-aminophenol (Filtrat A). Durch Diazotieren der Substanz und Behandeln mit Alkohol entsteht 2,4-Dibrom-6-nitrophenol, welches sich mit der von Goldstein beschriebenen Verbindung identisch erwies. Im Filtrat A war 2-Brom-6-nitro 3-aminophenol enthalten, aus welchem nach Eliminierung der Aminogruppe 2-Brom-6-nitrophenol erhalten wurde.

Durch Erhitzen von 3,5-Dinitro-4-acetaminophenol mit

[1]) G. Heller, Ber. 42, 2194 (1909).

Brom-eisessig treten unter Erhaltung der Acetylgruppen zwei Halogenatome in die noch freien Stellen 2 und 6 ein.

III. Es erfolgt außer der Substitution auch Verdrängung von Resten durch Brom. Beim energischen Bromieren von 4-Nitro-3-acetaminophenol entsteht 2,3,4,6-Tetrabromphenol, welches mit einem nach Kohn und Sussmann[1]) dargestellten Präparat identifiziert wurde. Bei gemäßigter Einwirkung des Halogens bildet sich zunächst 6-Brom-4-nitro-3-acetaminophenol. Die freie Aminoverbindung wurde zum Stellungsnachweis des Broms diazotiert und mit Alkohol verkocht, wobei das von Diels beschriebene 6-Brom-4-nitrophenol resultierte. Bei stärkerer Bromierung entsteht als zweites Zwischenprodukt 2,6-Dibrom-4-nitro-3-acetamino- und -aminophenol. Durch Diazotieren und Verkochen wird die Verbindung in 2,6-Dibrom-4-nitro-1,3-resorcin übergeführt.

Aus 2,4-Dinitroresorcin bildet sich bei energischer Bromierung Tetrabromresorcin, doch wurde in der Hauptsache 6-Brom-2,4-dinitroresorcin und etwas der 5-Bromdinitroverbindung erhalten.

Die Bromierung von 3- und 4-Nitrobrenzcatechin führt zu den bekannten Substanzen Tetrabrombrenzcatechin und Tetrabrom-o-chinon.

IV. Die Bromierung ist eine vollständige und führt zu Pentabromphenol.

Während beim Bromieren von 4-Nitro-3-acetaminophenol die Reaktion nur bis zur Bildung von Tetrabromphenol fortschreitet, entsteht unter den gleichen Bedingungen aus 3-Nitro-4-acetaminophenol Pentabromphenol. Das entspricht der Tatsache, daß einige Bromphenole leicht vollständig halogeniert werden, andere aber schwieriger.

V. Außer der vollständigen Bromierung erfolgt Addition von Brom und Eintritt eines Halogenatoms in die Acetaminogruppe (Bromylbildung).

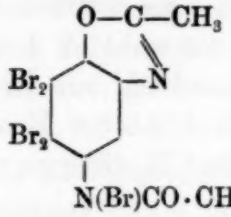
Dieser Vorgang findet bei der Einwirkung von Brom auf 2,4-Diacetaminophenol statt. Die Reaktion kann bemerkenswerterweise in zwei verschiedene Richtungen geführt werden, je nachdem man in der Kälte oder Hitze arbeitet. In ersterem

[1]) Monatshefte 46, 579 (1925).

Falle läßt sich das Fortschreiten der Halogenierung bei folgenden Stufen festhalten. Bei Anwendung von nur 1 Mol. Brom entsteht 2,4-Diacetamino-6-bromphenol, welches durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in 2-Acetamino-6-bromchinon übergeführt wird. Nimmt man 2 Mol. Halogen, so bildet sich 2,4-Diacetamino-5,6-dibromphenol und diese Verbindung gibt mit Salpetersäure leicht 2-Acetamino-5,6-dibromchinon. Läßt man schließlich 4 Mol. Brom einwirken, so entsteht bei Vermeidung stärkerer Erwärmung 2-Acetamino-3,5,6-tribromchinon (gehört zu Abschnitt VI). Somit erfolgt bei fortschreitender Bromierung erst vollständige Substitution des Kerns und dann Chinonbildung. Bei fortgesetzter Einwirkung des Halogens schließt sich die unter X. beschriebene Aufspaltung des Benzolringes an.

Gibt man aber von vornherein einen Überschuß von Bromeisessig zum 2,4-Diacetaminophenol und erhitzt alsbald auf dem Wasserbade, so beginnt nach kurzer Zeit in der Hitze eine orangefarbene Verbindung sich auszuscheiden, welche fünf Bromatome, aber auch noch beide Stickstoffatome enthält. Aus ihren Umsetzungen ergibt sich, daß sie 4-(N-Bromacetamino)-5,6-Tetrabrom-2,1-äthenylaminophenol (IV) sein muß, denn sie

IV

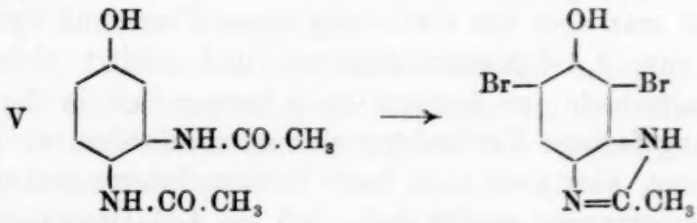


wird beim Verrühren mit Alkali in der Kälte farblos, verliert dabei drei Bromatome und geht in 4-Acetamino-5,6-dibrom-2,1-äthenylaminophenol über, welches sich durch Lösen in konz. Salzsäure zu dem beschriebenen 5,6-Dibrom-2,4-diacetaminophenol hydrolysiert. Die Bildung einer Äthenylverbindung findet nicht mehr statt, wenn durch Stehen in der Kälte Brom in das Molekül eingetreten ist; in diesem Falle erfolgt bei nachherigem Erwärmen Aufspaltung des Benzolringes (s. unter X.).

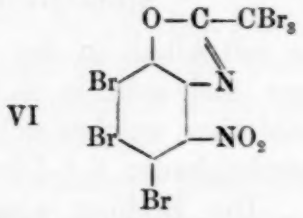
Ein in den Eigenschaften ähnliches Additionsprodukt wurde bei der Einwirkung von überschüssigem Brom in der Wärme auf 2,6-Diacetaminophenol erhalten, doch gab die Substanz, welche sich nicht umkrystallisieren ließ, wegen anscheinender

Uneinheitlicheit keine brauchbaren Werte. Durch Erwärmen mit Natriumacetatlösung wurde auch hier Halogen herausgenommen und man erhielt durch Umkrystallisieren 6-Acetamino-3,4,5-tribrom-2,1-äthenylaminophenol. Der Umstand, daß die Reaktion nicht mehr zur Aufspaltung des Ringes führt, beruht wohl darauf, daß beim Erwärmen der Diacetaminophenollösung Äthenylbildung erfolgt, wodurch der spaltende Angriff des Broms abgeriegelt wird.

Auch in anderen Fällen wird das Molekül durch Bildung eines neuen Ringes stabilisiert. 3,4-Diacetaminophenol nimmt unter der Einwirkung von Brom-eisessig 1- und 2-Bromatome auf, dann aber bildet sich ein Benzimidazol (2-Methyl-5,7-dibrom-6-oxybenzimidazol) und eine weitere Halogenierung findet nicht statt.

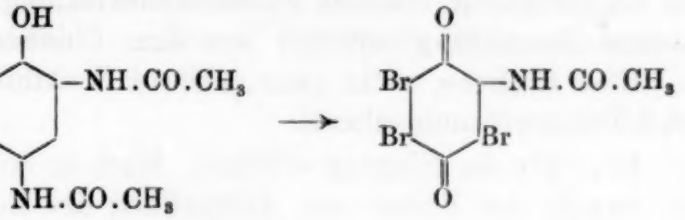


Auch die Bromierung von 3-Nitro-2-aminophenol ergab ein ähnliches Resultat. Es wurden zunächst 1- und 2-Bromatome aufgenommen, die wohl in 4 und 6 eintreten, dann aber bildet sich durch Einwirkung von Eisessig eine Äthenylverbindung, die noch 3 und 4 Atome Brom aufnimmt, welche vermutlich zum Teil in die CH_3-Gruppe eintreten, entsprechend VI,



was aus Mangel an Substanz nicht entschieden werden konnte, doch spricht die Farblosigkeit für die Annahme, da die erhaltenen Bromadditionsprodukte alle gefärbt und sehr schwer löslich waren. Ein Additionsprodukt enthält zwei Wasserstoffatome mehr, was durch die Analyse nicht ermittelt werden kann. Beim Bromieren des Diacetyl-3-nitro-2-aminophenols wurde die höchst bromierte Substanz ebenfalls erhalten.

VI. Es wird ein Chinon gebildet unter Erhaltung einer Acetaminogruppe. 2,4-Diacetamino-6-nitrophenol gibt bei der Bromierung 2-Acetamino-3,5,6-tribromchinon.

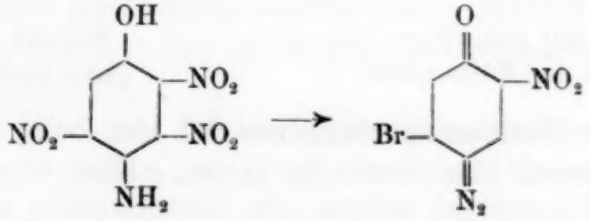
VII 

Verschiedene weitere Fälle sind in anderem Zusammenhange angeführt.

VII. Kommt es zur Bildung von Chinon, so erfolgt meist vollständige Bromierung unter Entfernung vorhandener Substituenten und Bildung von Bromanil (Tetrabromchinon), so beim 3-Nitro-4-aminophenol (ist die Substanz N acetyliert, so entsteht bemerkenswerterweise nur Pentabromphenol, wie oben erwähnt), ferner beim 2,6-Dinitro-4-acetaminophenol.

Aus 2,4-Dinitro-3-aminophenol bildet sich durch Einwirkung von Halogen zunächst das 6-Bromderivat, dessen Konstitution durch die Überführung in 2,4-Dinitro-6-brom-1,3-dioxybenzol über die Diazoverbindung, sowie in Styphninsäure (2,4,6-Trinitroresorcin) durch Salpetersäure sich ergibt, und mit überschüssigem Brom bildet sich Bromanil. Dieses wird auch aus 3,5-Dinitro-4-aminophenol, 2,3,5-Trinitro-4-acetaminophenol (bezüglich eines Zwischenproduktes siehe den übernächsten Abschnitt) und 2,5-Dinitrohydrochinon erhalten.

VIII. Sehr bemerkenswert ist folgendes Verhalten des 2,3,5-Trinitro-4-aminophenol.

VIII 

Unter der Einwirkung von Brom-eisessig in der Wärme wird die Nitrogruppe in 5 durch Brom ersetzt, erstere wirkt diazotierend; es bildet sich ein Chinonazid. Die auch bei

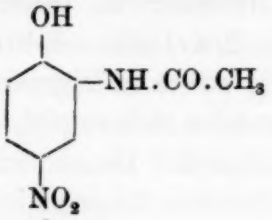
anderen Reaktionen[1]) als leicht beweglich erwiesene NO_2-Gruppe in 3 tritt als Salpetersäure aus. Die explosive Substanz kuppelt mit alkalischer β-Naphthollösung und gibt, in Salzsäure gelöst, mit Kupferchlorür lebhafte Stickstoffentwicklung. Durch fortgesetzte Bromierung entsteht aus dem Chinonazid Bromanil.

Eine ähnliche, nicht ganz geklärte Reaktion erfolgt beim 3,5,6-Trinitro-2-aminophenol.

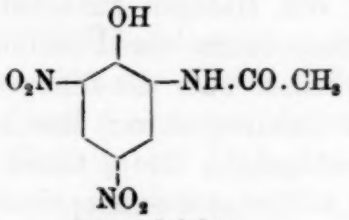
IX. Wie im Eingang erwähnt, führt in einzelnen Fällen der Angriff des Broms zur Aufspaltung des Benzolrings und Bildung von Tetrabromdiketo-R-penten.

Das ist der Fall beim 4-Nitro-2-acetaminophenol, leichter erfolgt die Reaktion beim 4,6-Dinitro-2-acetaminophenol. Dann gehören die im Abschnitt V näher aufgeführten Derivate des 2,4-Diacetaminophenols und 2-Acetamino-1,4-chinons hierher, sowie 2-Acetamino-5-nitrohydrochinon.

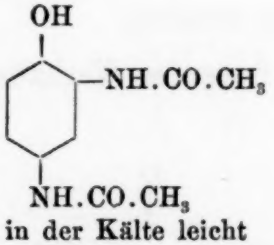
Wie man sieht, sind alle diese Substanzen Derivate des o-Acetaminophenols und sie gehen teils schwer, teils leicht mit Brom-eisessig in Tetrabromdiketopenten über, entsprechend der nachstehenden Übersicht.



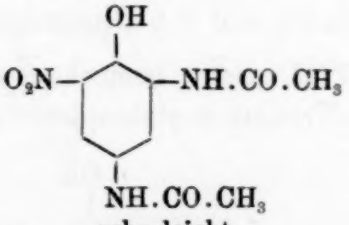
schwer



etwas leichter



in der Kälte leicht

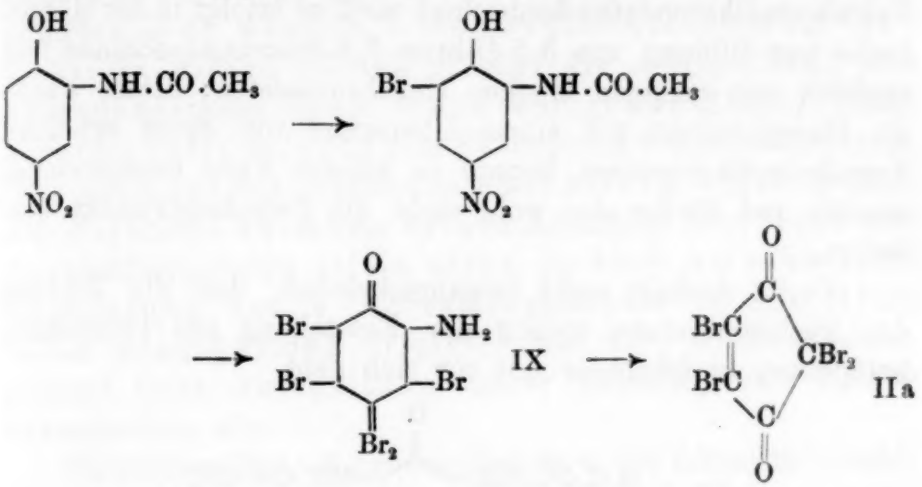


sehr leicht

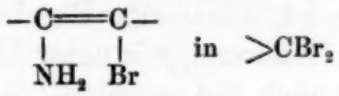
Der Reaktionsmechanismus hat sich beim 4-Nitro-2-acetaminophenol klar ermitteln lassen. Hier wird zunächst als

[1]) Meldola u. Stephens haben nämlich gefunden [Soc. 89, 923 (1906)], daß die Entfernung einer Nitrogruppe beim Diazotieren dadurch bedingt ist, daß sie in o- oder p-Stellung zur Diazoniumgruppe steht und daß eine zweite Nitrogruppe in o-Stellung zur ersten vorhanden ist.

Zwischenprodukt das 6-Bromderivat erhalten und aus diesem entsteht als weiteres faßbares Derivat 3,5,6-tribrom-2-amino-



1,4-chinondibromid, bei fortgesetztem Angriff des Broms folgt der Übergang des Chinondibromids in Chinon und die Aufspaltung des Moleküls, wobei die Gruppe



verwandelt wird.

Aus dem 2,4-Diacetaminophenol bildet sich zunächst 3,5,6-Tribrom-2-acetamino-1,4-chinon, worauf die Spaltung, wie vorher, schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

X. Bildung von Hexabromaceton.

Nach der Angabe von Hantzsch[1]) entsteht, wie schon Stenhouse fand, aber nicht richtig deutete, durch Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure Hexabromaceton, wobei Tribromtriketo-R-pentan als Zwischenprodukt anzunehmen ist.

Ferner bildet sich Perbromaceton durch Einwirkung von überschüssigem Halogen auf salzsaures Triaminophenol nach Weidel und Gruber.[2])

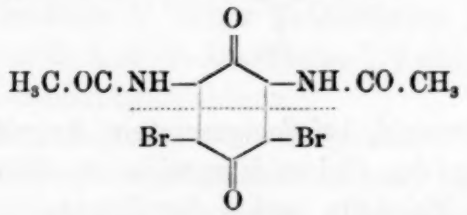
Läßt man Brom auf 2,6-Diacetylaminohydrochinon, oder besser -chinon einwirken, so treten zunächst ein und zwei Atome Halogen substituierend ein; werden dagegen 5 Mol. zur

[1]) Ber. **20**, 2040 (1887); **21**, 2441 (1888); Levy u. Sedlicka, Ann. Chem. **249**, 80 (1888).

[2]) Ber. **10**, 1145 (1877).

Anwendung gebracht, also diejenige Menge, bei deren Einwirkung auf o-Acetaminophenole sonst stets das Auftreten von Tetrabromdiketopenten beobachtet wird, so erfolgt in der Hauptsache nur Bildung von 3,5 Dibrom-2,6-diacetaminochinon und zugleich von geringen Mengen Hexabromaceton; dieses wurde als Hauptprodukt mit einem Überschuß von Brom erhalten. Tetrabromdiketopenten konnte in keinem Falle nachgewiesen werden und dürfte also wohl nicht als Zwischenprodukt entstehen.

Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, daß die Bildung des Perbromacetons analog der Entstehung aus Tribromtriketopentan in folgender Art vor sich geht.

X 

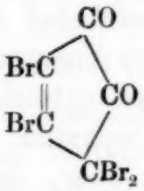
Wie schwer es ist, allgemeine Regeln aufzustellen, ergibt sich aus folgendem: Während, wie unter IX. angegeben, o-Acetaminophenole, aber auch o-Acetamino-1,4-chinone durch Brom in Tetrabromdiketohexen übergeführt werden und 2,6-Diacetaminochinon zu Perbromaceton aufgespalten wird, ist 3,6-Diacetamino-2,5-dioxychinon gegen Brom-eisessig in der Hitze beständig. Die Verbindung wurde durch Behandeln von Hexaacetyldiaminophentetrol mit dem Halogen in der Hitze erhalten, wobei nebenher in geringer Menge eine nicht näher ermittelte Aufspaltung unter Loslösung von Ammoniak erfolgt.

Im Gegensatz dazu wurde aus Nitroaminotetraoxybenzol mit Brom-eisessig in der Hitze Bromanilsäure ziemlich glatt neben etwas Perbromaceton und Bromammonium erhalten. Dies ist deshalb auffallend, weil das Natriumsalz der Bromanilsäure von Brom, welches also wie Halogen und Alkali wirkt, leicht aufgespalten wird.

Sicher ist nach dem vorliegendem Material, daß m-Aminophenole nicht zur Aufspaltung neigen, ebensowenig p-Aminophenole, bei denen Bromanil oder Pentabromphenol als letztes Reaktionsprodukt erhalten werden; bei o-Aminophenolen ist dagegen die

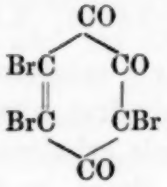
Ringspaltung häufig, und zwar nicht nur, wenn eine oder zwei Nitrogruppen im Molekül enthalten sind, sondern auch wenn in 4 eine zweite Acetaminogruppe steht; in diesen Fällen erfolgt die Aufspaltung mit überschüssigem Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Tetrabromdiketo-R-penten. Wie sich aus der folgenden Abhandlung ergibt, genügt die Polarität zwischen orthoständigem Hydroxyl und Acetaminogruppe allein nicht, da auch bei schärfster Bromierung des 2-Acetaminophenols in der Hitze keine Ringspaltung erfolgt. Bei 2,6-Diacetaminophenol tritt Aufspaltung unter Bildung von Hexabromaceton ein.

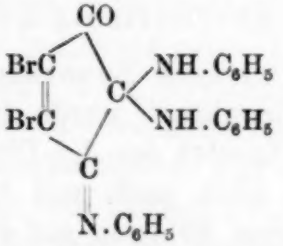
Tetrabromdiketo-R-penten (IIa) ist in der Literatur[1]) mehrfach beschrieben und es ist auch die Formel XI



für die Verbindung in Betracht gezogen worden, doch spricht die Angabe von Zincke, daß die Substanz mit Natriumhypobromit in Bromoform und Dibrommaleinsäure zerlegt wird, für das andere Symbol.

Ob vielleicht als Zwischenprodukt bei der Bildung in allen Fällen das Triketon (XII) anzunehmen ist, welches beim Er-

XII 

XIII 

hitzen mit Wasser in das Pentenderivat übergeht, muß dahingestellt bleiben. Bei der Bildung des letzteren aus Tetrabrom-

[1]) Jackson u. Russe, Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1011; Henle, Ann. Chem. **352**, 51 (1906); Jackson u. Flint, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1597; Diels u. Reinbeck, Ber. **43**, 1273 (1910); Zincke u. Weishaupt, Ann. Chem. **437**, 86 (1924).

brenzcatechin mit Brom und Salpetersäure über das o-Chinon ist das Triketon als Zwischenprodukt isolierbar.

Die in der Literatur beschriebenen Tetrabromdiketopentene sind den Angaben ihrer Eigenschaften zufolge als identisch anzusehen; wir haben uns auch überzeugt, daß die nach Jackson dargestellte Verbindung und eine von Zinke zur Verfügung gestellte Probe mit allen hier erhaltenen Präparaten gleich waren (Mischschmelzpunkt). Doch schien ein anderer Umstand auf Isomerie hinzudeuten. Es herrscht nämlich keine Übereinstimmung in den Angaben der Anilinderivate. Während Zincke beobachtet hat, daß bei der Umsetzung mit Anilin in Eisessig eine Substanz vom Schmp. 182° entsteht, haben Jackson und Flint außer einem Anilid vom Schmp. 178° eine als Oxyanilinoanildiketocyclopenten bezeichnete Verbindung beschrieben, die nicht umkrystallisiert werden konnte und unterhalb 300° nicht schmolz, und bei unseren Versuchen wurde zunächst wieder eine andere Substanz erhalten, welche durch Eintritt von drei Anilinresten entsteht. Sie ist als 4,5-Dibrom-2-dianilino-3-anil-1-ketocyclopenten anzusehen von der Formel XIII. Es zeigte sich aber, daß es nur von den Versuchsbedingungen abhängt, ob das eine oder andere Anilid sich bildet.

Beschreibung der Versuche

Bromierung des 4,6-Dinitro-3-acetaminophenols (4,6-Dinitro-3-amino-2-bromphenol) (Kätzel)

Das nach Reverdin und Widmer[1]) erhaltene Diacetyl-m-aminophenol wurde in Essigsäureanhydrid nitriert und so das Diacetat des 4,6-Dinitroaminophenols erhalten. Die Substanz blieb auch mit überschüssigem Brom in Eisessig bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade unverändert.

Zur Entfernung einer Acetylgruppe wurde die Verbindung mit Sodalösung zum Sieden erhitzt und die braunrote Flüssigkeit angesäuert. Der aus Essigsäure krystallisierte Niederschlag bildete schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 167,5°.

---

[1]) Ber. 46, 4066 (1913).

1 g Dinitroacetaminophenol wurde mit 10 g Eisessig und 3,5 g Brom 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Substanz krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig und bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 207°. Die Verbindung löst sich schwer in konz. Salzsäure, beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge mit gelbbrauner Farbe. Die Verbindung ist das 2-Bromderivat.

0,0844 g Subst.: 11,0 ccm N (19,5°, 752 mm). — 0,0662 g Subst.: 0,0451 g AgBr.

$C_6H_4O_5N_3Br$	Ber. N 15,12	Br 28,75
	Gef. „ 15,05	„ 28,99

Weitere Bromierungsversuche verliefen ergebnislos.

Das Diacetat der bromierten Verbindung entsteht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geringen Mengen konz. Schwefelsäure; es krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 222°. Durch Lösen in konz. Schwefelsäure wird die Substanz wieder entacetyliert (ber. N 11,71, gef. N 11,58.)

Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bis zur Lösung und Ansäuern wird 4,6-Dinitro-3-acetamino-2-bromphenol erhalten, welches aus Alkohol in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 223,5° krystallisiert (ber. N 13,13, Br 24,98, gef N 12,92, Br 25,27).

Überführung des 4,6-dinitro-3-amino-2-bromphenol in 4,6-Dinitro-2-brom-1,3-dioxybenzol

1 g des Bromphenols wurde in konz. Salpetersäure (1,42) durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und über Nacht stehen gelassen, wobei sich 0,7 g Krystalle abschieden; sie lösten sich beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge und wurden mit Säure wieder ausgeschieden. Aus Essigsäure krystallisierten goldgelbe Nadeln vom Schmp. 192,5 bis 193°. Mit 8 prozent. Natronlauge erhält man ein carminrotes Salz. Ausgenommen in Ligroin ist die Substanz im allgemeinen leicht löslich.

0,0643 g Subst.: 5,55 cm N (20, 759 mm). — 0,0569 g Subst.: 0,0382 g AgBr.

$C_6H_3O_6N_2Br$	Ber. N 10,04	Br 28,67
	Gef. „ 10,04	„ 28,65

Dieselbe Verbindung entstand in folgender Weise. 0,5 g Bromdinitroaminophenol wurden in wenig konz. Schwefelsäure gelöst, etwas Wasser zugegeben und unter Eiskühlung diazotiert, wobei eine rotbraune Abscheidung erfolgte. Beim längeren Erhitzen mit Wasser hellte sich die Farbe der Substanz unter Stickstoffentwicklung auf. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäure wurde dasselbe Dinitrobromresorcin erhalten.

6-Brom-4-nitro-2-acetamino-1,3-resorcin (Hemmer)

0,1 g 2-Acetamino-4-nitroresorcin[1]) in 1 g Eisessig, gingen auf Zugabe von 1 Mol. Brom-eisessig beim Schütteln nach $^1/_4$ Stunde in Lösung. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle wurden aus Eisessig in schwach gelben Nadeln erhalten, welche bei 173—174° schmolzen. Leicht löslich in Aceton, sonst meist schwer löslich.

0,1607 g Subst.: 13,2 ccm N (17°, 760 mm). — 0,0971 g Subst.: 0,0632 g AgBr.

$C_8H_7O_5N_2Br$	Ber. N 9,62	Br 27,49
	Gef. „ 9,66	„ 27,69

Bromierung von 6-Nitro-3-acetaminophenol
2,4-Dibrom-6-nitro-3-aminophenol (Dietrich)

Man suspendiert 0,5 g 6-Nitro-3-acetaminophenol in 8 ccm Eisessig, erwärmt auf dem Wasserbade und gibt ein Äquivalent Brom in 7 ccm Eisessig innerhalb 2 Stunden bei schwachem Erwärmen zu, worauf alles in Lösung ging. Beim Stehen schied sich ein Produkt vom Schmp. 188—190° ab (Filtrat A). Man zieht mit wenig Benzol aus und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus Benzol und 70prozent. Alkohol, wodurch gelbe, verzweigte Nadeln vom Schmp. 199—200° erhalten wurden. Es ist 2,4-Dibrom-6-nitro-3-aminophenol.

2,472 mg Subst.: 0,191 ccm N (22°, 744 mm).

$C_6H_4O_3N_2Br_2$	Ber. N 8,97	Gef. N 8,75

Alkali löst mit roter Farbe, worauf sich ein orangegelbes Salz der unveränderten Verbindung abscheidet. Glatter ent-

[1]) G. Heller u. Lindner, Ber. 56, 1870 (1923).

steht dieselbe Substanz beim Bromieren mit 2 Mol. Halogen, mehr Brom ließ sich nicht einführen.

2,4-Dibrom-6-nitrophenol

Zum Stellungsnachweis wurde die Verbindung in konz. Schwefelsäure mit Nitrit diazotiert und allmählich Eis zugegeben. Die klare Lösung wurde mit 3—4 Teilen Alkohol versetzt; sie entwickelte beim Erhitzen lebhaft Stickstoff und schied gelbbraune Blättchen ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 115° schmolzen. Die Darstellung der Vergleichssubstanz nach Goldstein[1]) stieß auf Schwierigkeiten, doch ließ sich die Verbindung durch Erwärmen von 2-Nitrophenol mit Brom und Eisessig und Wegdunsten des Broms erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt auf 117° gebracht werden. Mischschmelzpunktsdepression trat nicht ein.

Das Filtrat A wurde bis auf 3 ccm eingedampft und die beim Stehen ausgeschiedene Substanz mehrmals mit kleinen Mengen Benzol ausgezogen, wodurch unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung ging. Der Rückstand, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, lieferte gelbbraune Nadeln, welche nach vorheriger Dunkelfärbung bei 230° schmolzen. Die Substanz ist 2-Brom-6-nitro-3-aminophenol und im allgemeinen leicht löslich.

6,525 mg Subst.: 7,442 mg CO_2, 1,333 mg H_2O. — 2,991 mg Subst.: 0,321 ccm N (20°, 736 mm).

$C_6H_5O_3N_2Br$	Ber. C 30,91	H 2,15	N 12,02
	Gef. „ 31,11	„ 2,29	„ 12,11

Wird durch Erwärmen mit 75 prozent. Schwefelsäure gelöste Substanz mit festem Nitrit diazotiert und nach Zusatz von Alkohol bis zur Beendigung der Zersetzung erhitzt, so scheidet sich ein dunkles Öl ab, welches in der Kälte fest wird und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 66—68° schmilzt. Das so erhaltene 2-Brom-6-nitrophenol wurde mit der nach Meldola und Streatfield[2]) dargestellten Substanz identisch befunden.

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. **10**, 354 (1878).
[2]) Soc. **73**, 683 (Chem. Zentralbl. **1899**, I, 201).

Einwirkung von Brom auf 3,5-Dinitro-4-acetaminophenol

3,5-Dinitro-4-acetamino-2,6-dibromphenol (Kätzel)

Nach Reverdin und Dressel wurden 5 g Diacetyl-p-aminophenol in die fünffache Menge Salpetersäure (1,52) bei — 13 bis — 10° eingetragen und eine Stunde in der Kälte stehen gelassen, dann auf Eis gegossen. Die Monoacetylverbindung wurde durch Erhitzen mit Sodalösung bis zum Sieden erhalten.

0,7 g Dinitroacetaminophenol wurden in der zehnfachen Menge Eisessig suspendiert und mit 2,5 g Brom versetzt. Die Substanz ging nach einigem Schütteln in Lösung und dann erfolgte Krystallisation. Nach 3 Stunden wurde filtriert; aus starker Essigsäure schieden sich farblose Nadeln aus vom Zersetzungspunkt 274,5° (unter Bräunung ab 245°). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, in Natronlauge orangerot.

0,1106 g Subst.: 10,0 ccm N (18°, 749 mm). — 0,0684 Subst.: 0,0644 g AgBr.

$C_8H_5O_6N_3Br_2$	Ber. N 10,53	Br. 40,07
	Gef. „ 10,45	„ 40,06

Die acetylfreie Substanz, 3,5-Dinitro-4-amino-2,6-dibromphenol, wird durch Lösen der Acetylverbindung in konz. Schwefelsäure und einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade gewonnen. Der mit Wasser erhaltene Niederschlag krystallisiert aus starker Essigsäure in braunen Nadeln vom Schmp. 138°. Der Körper ist leicht löslich, ausgenommen in Ligroin, von Salpetersäure wird er nicht verändert.

0,0342 g Subst.: 3,5 ccm N (21°, 750 mm). — 0,0625 g Subst.: 0,0658 g AgBr.

$C_6H_3O_5N_3Br_2$	Ber. N 11,77	Br 44,79
	Gef. „ 11,72	„ 44,80

Bromierung des 3,5-Dinitro-4-aminophenols

Als 0,1 g Dinitroaminophenol in 1 g Eisessig mit 0,4 g Brom 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurden, schieden sich beim längeren Stehen gelbe Blättchen ab, die bei 294° schmolzen und mit Bromanil keine Depression gaben.

Bromierung von 4-Nitro-3-acetaminophenol (Dietrich)

Nach Reverdin und Widmer[1]) wurde durch Nitrieren von Diacetyl-m-aminophenol die 4-Nitro- neben der 6-Nitroverbindung erhalten; erstere wird beim Eingießen in Eis leicht gewonnen, das Filtrat zweckmäßig alsbald mit Soda und Natriumacetat abgestumpft, wodurch die Ausscheidung des 6-Nitrokörpers beschleunigt wird. Man reinigt dann durch wiederholtes Ausziehen mit kleinen Mengen verdünnten Alkohols und kann durch Krystallisieren aus Alkohol und Eisessig oder auch aus Aceton die 6-Nitroverbindung rein erhalten.

6-Brom-4-nitro-3-acetaminophenol

0,5 g 4-Nitro-3-acetaminophenol in der zehnfachen Menge Eisessig wurden mit etwas mehr als 1 Mol. Brom in Eisessig versetzt; Reaktion erfolgt erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade, ohne daß die Substanz in Lösung geht. Sie ist im allgemeinen schwer löslich und krystallisiert aus Eisessig in gelben Blättchen, welche sich von 270° ab dunkel färben und gegen 295° unter Zersetzung schmelzen.

2,895 mg Subst.: 0,248 ccm N (19°, 749,5 mm). — 0,1008 g Subst.: 0,0686 g AgBr.

$C_8H_7O_4N_2Br$	Ber. N 10,18	Br 29,09
	Gef. „ 9,88	„ 28,97

6-Brom-4-nitro-3-aminophenol

Wird die Acetylverbindung mit alkoholischem Kali unter Zusatz von starker wäßriger Lauge erwärmt, so tritt vorübergehend Lösung ein, beim Abkühlen scheidet sich das Kaliumsalz in orangefarbigen Blättchen ab. Das freie Phenol krystallisiert aus Eisessig in rotbraunen Nadelbüscheln, welche bei 244° unter Zersetzung schmelzen und im allgemeinen schwer löslich sind.

2,901 mg Subst.: 0,300 ccm N (23°, 749 mm). — 0,0717 g Subst.: 0,059 g AgBr.

$C_6H_5O_3N_2Br$	Ber. N 12,05	Br 34,41
	Gef. „ 12,03	„ 35,01

[1]) Ber. 46, 4066 (1913).

Überführung in 6-Brom-4-nitrophenol

Man trägt 50 mg Bromnitroaminophenolkalium in 2 ccm 50prozent. Schwefelsäure ein und diazotiert unter Kühlung; nach erfolgter Lösung gibt man 6—8 ccm Alkohol zu, kocht auf bis zur beendeten Stickstoffentwicklung und dampft ein. Nach dem Abstumpfen mit wenig Soda hatten sich am anderen Tage Nadeln abgeschieden, welche sich aus verdünntem Alkohol krystallisieren ließen und bei 113° schmolzen; sie stimmten auch in den übrigen Eigenschaften mit dem 6-Brom-4-nitrophenol von Diels[1]) überein.

5,281 mg Subst.: 0,289 ccm N (17°, 743 mm). — 4,11 mg Subst.: 0,224 ccm N (17°, 743 mm).

$C_6H_4O_3NBr$ Ber. N 6,30 Gef. N 6,27

2,6-Dibrom-4-nitro-3-acetaminophenol

Wird die Halogenierung so wiederholt, daß man schnell mit etwas mehr als 1 Mol. Brom erhitzt, so erhält man neben dem 6-Bromderivat nach dem Einengen des Eisessigs ein Gemisch, aus dem durch fraktioniertes Krystallisieren aus verdünntem Alkohol als schwer löslich ein Rohprodukt vom Schmp. 192—195° und als leichter löslich eine Substanz B vom Schmp. 162,5° erhalten wird.

Ersteres ist gut löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und wird durch wiederholtes Krystallisieren aus verdünntem Alkohol in gelb orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 205° erhalten. Es ist 2,6-Dibrom-4-nitro-3-acetaminophenol.

3,744 mg Subst.: 3,645 mg CO_2, 0,596 mg H_2O. — 9,65 mg Subst.: 10,190 mg AgBr.

$C_8H_6O_4N_2Br_2$	Ber. C 27,12	H 1,71	Br. 45,12
	Gef. „ 26,55	„ 1,78	„ 44,95

2,6-Dibrom-4-nitro-3-aminophenol

Beim Erwärmen der Substanz mit 30 prozent. Natronlauge tritt vorübergehend Lösung ein und beim Abkühlen scheidet sich ein tief orangefarbenes Natriumsalz ab. Die freie Substanz, welche identisch mit B ist, schmilzt bei 162,5° unter lebhafter Zersetzung. Die Verbindung wird auch durch Bro-

[1]) Ber. 38, 1491 (1905).

mieren des 6-Brom-4-nitro-3-aminophenol in der zehnfachen Menge Eisessig mit 1—2 Mol. Brom erhalten; sie ist leicht löslich und scheidet sich durch Lösen in Alkohol, Zugabe von Wasser und Verdunsten des Alkohols in eigelben Nadeln ab. Die Substanz ist 2,6-Dibrom-4-nitro-3-aminophenol.

4,315 mg Subst.: 0,335 ccm N (23°, 749 mm).

$C_6H_4O_3N_2Br_2$ Ber. N 8,97 Gef. N 8,81

Löst man die Substanz in wenig konz. Schwefelsäure, diazotiert unter Kühlung mit festem Nitrit und versetzt allmählich mit Eis, so erhält man eine klare Lösung, welche beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung eine Verbindung abscheidet, die aus Alkohol mit Tierkohle, in bräunlich gelben Krystallen vom Schmp. 146,5° ausfällt. Der Körper erwies sich als identisch mit dem von Dahmer[1]), sowie Raiford und Heyl[2]) erhaltenen 2,6-Dibrom-4-nitro-1,3-resorcin vom Schmelzpunkte 147—149°.

2,3,4,6-Tetrabromphenol

Erhitzt man 1 g 4-Nitro-3-acetaminophenol mit 10 ccm Brom-eisessiglösung (1:1) energisch unter Rückfluß, so erfolgt im Laufe einer halben Stunde völlige Lösung, worauf man den Überschuß des Halogens durch weiteres Erwärmen verjagt. Über Nacht krystallisiert Tetrabromphenol aus, welches durch Umkrystallisieren aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 140° erhalten wurde.

12,45, 10,04 mg Subst.: 8,09, 6,52 mg CO_2, 0,63, 0,50 mg H_2O.

$C_6H_2OBr_4$	Ber. C 17,59	H 0,49
	Gef. „ 17,72, 17,71	„ 0,57, 0,56

Die Verbindung wurde mit einem nach Benedikt[3]) dargestellten Präparat identifiziert, sowie durch die Überführung in Tribromchinon nach Kohn und Sussmann.[4]) Durch Erhitzen von 0,2 g mit 1 g Brom und 0,08 g Eisenchlorid im Rohr auf 60° wurde Pentabromphenol erhalten, welches nach

[1]) Ann. Chem. **333**, 360 (1904).
[2]) Amer. Chem. Journ. **44**, 210 (1910); Chem. Zentralbl. **1910**, II, 1217.
[3]) Ann. Chem. **199**, 132 (1879).
[4]) Monatsh. **46**, 579 (1925).

dem Umkristallisieren aus Eisessig und dann aus Chloroform rein war.

2,4-Dinitro-6-brom-1,3-resorcin (Hemmer)

2,4-Dinitroresorcin wurde in Eisessig gelöst und mit etwas überschüssigem Brom einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach längerem Stehen ausgeschiedene Substanz wurde mit konz. Natriumacetatlösung erwärmt, worauf sich beim Erkalten ein Natriumsalz abschied, aus dem Dinitrobromresorcin erhalten wurde, welches nach dem Krystallisieren aus Eisessig sowie Petroläther bei 89° schmolz und mit der später beschriebenen Substanz identisch war.

0,756 g Subst.: 6,55 ccm N (23°, 753 mm).

$C_6H_5O_6N_2Br$ Ber. N 10,03 Gef. 9,89

Bei diesem Versuch entstanden nebenher in geringer Menge Nadeln vom Schmp. 67°, welche das in der Literatur beschriebene 5-Brom-2,4-dinitroresorcin sein dürften, auch etwas Tetrabromresorcin vom Schmp. 167° wurde isoliert.

Bei der Bromierung von 4,6-Dinitroresorcin konnte unter verschiedenen Verhältnissen nur das bekannte 2-Bromderivat erhalten werden, welches aus Eisessig krystallisiert und bei 192° schmilzt.

2-Brom-6-nitro-4-acetamino-1,3-resorcin

0,1 g 4-Acetamino-6-nitroresorcin[1]) wurde in wenig Eisessig mit Brom-eisessig versetzt, worauf die Substanz in Lösung ging, dann wurde noch 15 Minuten auf 70° erwärmt. Nach 24 Stunden hatten sich gelbe Nadeln ausgeschieden, welche aus Alkohol in Nadelbüscheln krystallisierten und bei 226° unter Aufschäumen schmolzen. Aceton löst leicht, Benzol und Eisessig schwer.

0,0702 g Subst.: 5,85 ccm N (16°, 750 mm). — 0,0692 g Subst.: 0,0450 g AgBr.

$C_8H_7O_5N_2Br$ Ber. N 9,62 Br 27,49
Gef. „ 9,71 „ 27,67

Bei einem schärfer durchgeführten Bromierungsversuch entstanden in geringer Menge Nadeln vom Schmp. 82—84°.

---

[1]) G. Heller, Ber. 43, 2583 (1922).

Tetrabrombrenzcatechin und Tetrabrom-o-chinon aus 3- und 4-Nitrobrenzcatechin (Rottsahl)

3- und 4-Nitrobrenzcatechin wurden nach Weselsky und Benedikt[1]) aus Brenzcatechin durch Nitrieren in ätherischer Lösung dargestellt. Der Schmelzpunkt der reinen 4-Nitroverbindung wurde bei 175° gefunden (W. u. B. 168°).

Da schon Monobromderivate beider Isomeren beschrieben sind, wurden 4 g des 4-Derivats mit 50 ccm Brom-eisessig (1 : 2) längere Zeit bis zum Sieden erhitzt, worauf beim Erkalten reichliche Mengen Tetrabrombrenzcatechin ausfielen (Filtrat B).

7,143 mg Subst.: 4,352 mg CO_2, 0,482 mg H_2O.

$C_6H_2O_2Br_4$	Ber. C 16,9	H 0,47
	Gef. „ 16,6	„ 0,76

Beim Verdünnen des Filtrats B mit Wasser schied sich rotes Tetrabrom-o-chinon ab. Dieselben Substanzen wurden auch bei energischer Bromierung des Isomeren erhalten.

Bromierung des 3-Nitro-4-acetylaminophenols, Pentabromphenol (Kätzel)

Ausgegangen wurde von der Diacetylverbindung des p-Aminophenols, welche mit $1^1/_2$ Teilen konz. Salpetersäure (1,5), nicht rote rauchende, wie angegeben ist, nitriert wurde; die krystallisierte Substanz führte man durch Lösen in Alkali und Ausfällen in 3-Nitro-4-acetylaminophenol[2]) über. Dieselbe Verbindung wurde durch längeres Erwärmen des Diacetylkörpers mit Eisessig und 1 Mol. Brom auf dem Wasserbade erhalten.

Als 3 g der Monoacetylverbindung in 15 g Eisessig mit 4 g Brom in 8 g Eisessig längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurden, schied sich nach dem Erkalten Pentabromphenol ab, welches durch Krystallisation aus Alkohol rein vom Schmp. 225° erhalten wurde. Aus der Mutterlauge konnte nur dieselbe Substanz gewonnen werden.

0,0678 g Subst.: 0,130 g AgBr.

C_6HOBr_5	Ber. Br 81,78	Gef. Br 81,59

---

[1]) Monatsh. 3, 386 (1882).

[2]) Hähle, dies. Journ. [2] 43, 62 (1891).

Bei der Bromierung des 3-Nitrodiacetyl-4-aminophenols wurde zuerst eine Acetylgruppe abgespalten, worauf die Reaktion den obigen Verlauf nahm.

Bromierung des 3-Nitro-4-aminophenols

Der Umstand, daß das in der Aminogruppe befindliche Acetyl in saurer Lösung schwer zu entfernen ist, bringt es mit sich, daß das freie 3-Nitro-4-aminophenol sich gegen Brom anders verhält als sein Acetylderivat.

0,5 g 3-Nitro-4-aminophenol, erhalten durch Kochen der Acetylverbindung mit konz. Salzsäure, wurden in 5 g Eisessig suspendiert und 2 g Brom zugegeben. Unter Erwärmen erfolgt Lösung und die Umsetzung wird durch weiteres Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Nach dem Erkalten gab man Wasser bis zur Trübung zu und ließ stehen. Die ausgeschiedene Substanz wurde zuerst aus Eisessig krystallisiert und dann wiederholt aus Alkohol, wobei gelbe Blättchen vom Schmp. 292° erhalten wurden, welche sich mit Bromanil identisch erwiesen.

Einwirkung von Brom auf 2,4-Diacetaminophenol (Zambalos). 2,4-Diacetamino-6-bromphenol

2 g des nach Stuckenberg sowie Lumière und Barbier[1]) dargestellten 2,4-Diacetaminophenol wurden in 10 g Eisessig mit 1 Mol. Brom-eisessiglösung versetzt; es erfolgte langsam Lösung und dann Krystallisation, 2,7 g. Aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 215°. Die Verbindung ist auch in Eisessig und heißem Wasser löslich, schwerer in Essigester und Benzol (ber. Br 27,84, gef. Br 28,02).

2-Acetamino-6-Bromchinon

2,2 g des Bromphenols wurden mit 10 ccm Salpetersäure (1,4) und 40 ccm Wasser erwärmt, wobei Lösung und Abscheidung des Chinons erfolgte. Aus Alkohol wurden orangefarbene Blättchen vom Schmp. 183° erhalten. Leicht löslich in Toluol, schwerer in Eisessig, Alkohol, von Alkali tiefbraun.

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1905 II, 466.

0,0977 g Subst.: 4,65 ccm N (18°, 766 mm). — 0,1125 g Subst.: 0,0873 g AgBr.

$C_8H_6O_3NBr$	Ber. N 5,74	Br 32,78
	Gef. „ 5,63	„ 33,02

Durch Lösen der Substanz in heißem Alkohol und Zusatz von schwefliger Säure tritt Entfärbung ein nach vorübergehender Dunkelfärbung und beim Erkalten erhält man das Hydrochinon vom Schmp. 154°, welches sich in Alkohol mit Eisenchlorid wieder in das Chinon verwandeln läßt.

Überführung in Tetrabromdiketo-R-penten

2-Acetamino-6-bromchinon geht in der achtfachen Menge Eisessig, mit überschüssigem Brom schon bei 24stündigem Stehen in der Kälte, schneller und recht glatt beim Erwärmen in Tetrabromdiketo-R-penten über; durch Zusatz von Wasser wurde die Substanz abgeschieden und aus Ligroin krystallisiert. Schmp. 143—144°.

2,4-Diacetamino-5,6-dibromphenol

Die Substanz entstand, wie die Monobromverbindung, bei Anwendung von 2 Mol. Brom. Auf Zugabe von etwas Wasser schied sich der Körper ab; er krystallisiert aus heißem Wasser mit 2 Mol. Lösungsmittel und schmilzt bei 188,5°, wasserfrei bei 208°.

0,344 g Subst.: 0,0309 g H_2O. — 0,1003 g getrockn. Subst.: 6,6 ccm N (19°, 758 mm). — 0,0717 g Subst.: 0,0738 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_3N_2Br_2 + 2H_2O$	Ber. H_2O 8,96	Gef. H_2O 8,98
$C_{10}H_{10}O_3N_2Br_2$	Ber. N 7,65	Br 43,67
	Gef. „ 7,67	„ 43,80

Die Lösungsverhältnisse sind ähnlich wie bei der Monobromverbindung.

2-Acetamino-5,6-dibromchinon

Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erfolgt sehr leicht. Die aus Alkohol krystallisierte Verbindung bildet orangeglänzende Nadeln vom Schmp. 213°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Essigester, Benzol; in Natronlauge mit hellbrauner Farbe.

0,0683 g Subst.: 2,55 ccm N (18°, 764 mm). — 0,0780 g Subst.: 0,0902 g AgBr.

$C_8H_5O_3NBr_2$	Ber. N 4,33	Br 49,53
	Gef. „ 4,40	„ 49,22

Die Substanz tritt in Alkohol mit Anilin leicht in Reaktion. Das mit schwefliger Säure in Alkohol erhaltene Hydrochinon krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 188° und wird von Salpetersäure oder Eisenchlorid wieder zum Chinon oxydiert. Mit Eisessig und Brom erfolgt leicht schon in der Kälte Überführung in Tetrabromcyclopenten. Mit weniger Brom wurde in der Kälte eine Verbindung vom Schmp. 115° erhalten, die sich nicht umkrystallisieren ließ.

Das gleiche Chinon entsteht auch aus Acetaminonitrohydrochinon (vgl. unten).

2-Acetamino-3,5,6-tribromchinon

0,5 g 2,4-Diacetaminophenol in 3 g Eisessig wurden mit 1,55 g (4 Mol.) Brom versetzt. Es erfolgte Lösung unter Erwärmung des Gemisches. Nach kurzem Stehen schied sich bei vorsichtiger Zugabe von Wasser die Substanz aus. Aus Alkohol bildeten sich goldgelbe Blättchen vom Schmp. 198°.

0,0998 g Subst.: 3,05 ccm N (21,5°, 752 mm). — 0,0730 g Subst.: 0,1023 g AgBr.

$C_8H_4O_3NBr_3$	Ber. N 3,48	Br 59,7
	Gef. „ 3,51	„ 59,64

Die Verbindung ist im allgemeinen leicht löslich, schwerer in Äther und Ligroin. Sie wird von Alkali mit grüner Farbe aufgenommen, die alsbald rotbraun wird; konz. Schwefelsäure färbt blauviolett. Das zugehörige Hydrochinon, in heißem Alkohol mit schwefliger Säure erhalten, schmilzt bei 212° und wird wieder zum Chinon oxydiert. Durch Stehen mit reichlichem Brom-eisessig in der Kälte geht das Tribromchinon leicht in Tetrabromdiketo-R-penten über.

Überschüssiges Brom und 2,4-Diacetaminophenol. 4-(N-Brom-acetamino)-5,6-Tetrabrom-2,1-äthenylaminophenol (Formel IV)

2 g 2,4-Diacetaminophenol wurden mit 12 g Eisessig und 8 g Brom versetzt, wobei Lösung erfolgte; beim Erhitzen auf

dem Wasserbade begann sich nach 10 Minuten eine hellorangefarbene Verbindung abzuscheiden. Nach weiteren 10 Minuten wurde warm abfiltriert und mit Eisessig gewaschen. 3,7 g (Filtrat B). Die Substanz ließ sich nicht unverändert umkrystallisieren. Sie beginnt gegen 180° blaß zu werden und Gas zu entwickeln, färbt sich um 200° dunkel und schmilzt allmählich oberhalb 210°.

0,1524 g Subst.: 6,2 ccm N (20°, 751 mm). — 0,1264 g Subst.: 0,1997 g AgBr.

$C_{10}H_7O_2N_2Br_5$	Ber. N 4,77	Br 68,14
	Gef. „ 4,68	„ 67,24

Das Filtrat B ergab mit Wasser eine Ausscheidung, die sich nach dem Krystallisieren aus Ligroin als Tetrabromdiketo-R-penten erwies.

4-Acetamino-5,6-dibrom-2,1-äthenylaminophenol

2,4 g des vorherigen Additionsproduktes wurden mit 20 g 2n-Natronlauge behandelt, wodurch die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur, ohne in Lösung zu gehen, zunächst rot und dann farblos wurde; schließlich erwärmte man noch kurze Zeit, 1,2 g. Aus Alkohol bildeten sich farblose Nadeln vom Schmp. 245°.

0,1018 g Subst.: 7,1 ccm N (19°, 754 mm). — 0,1088 g Subst.: 0,1175 g AgBr.

$C_{10}H_8O_2N_2Br_2$	Ber. N 8,05	Br 45,96
	Gef. „ 8,09	„ 45,96

Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, schwer in Essigester, Benzol, Äther und Wasser. Durch Erwärmen mit Eisessig und Brom wird das orangefarbige Additionsprodukt zurückerhalten.

0,3 g 4-Acetamino-5,6-dibrom-2,1-äthenylaminophenol wurden mit 4 g rauchender Salzsäure versetzt, worin sich die Verbindung löste. Nach einer $^1/_4$ Stunde verdünnte man mit der fünffachen Menge Wasser, worauf farbloses 2,4-Diacetamino-5,6-dibromphenol ausfiel, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 188,5° und die Eigenschaften der oben beschriebenen Substanz zeigte (Mischschmelzpunkt).

0,4 g der Äthenylverbindung wurden in 6 g Salpetersäure (1,4) eingetragen und vorsichtig bis zur Orangefärbung erwärmt.

Nach dem Erkalten fiel auf Zusatz von Wasser 2-Acetamino-5,6-dibromchinon aus, welches aus Alkohol rein erhalten wurde (Mischschmp. 213°).

Einwirkung von Brom auf 2,6-Diacetaminophenol.

2,6-Diacetaminophenol

4 g 2,6-Diaminophenolchlorhydrat, dargestellt nach Post, wurden mit 7 g Natriumsulfit in 40 g Wasser gelöst und 5 g Essigsäureanhydrid eingerührt; beim Stehen krystallisierte die Acetylverbindung aus. Aus Chloroform wurden farblose Nadeln vom Schmp. 170° erhalten. Die im allgemeinen leicht lösliche Substanz gibt in wäßriger Lösung mit Oxydationsmitteln eine kirschrote Färbung, darauf Abscheidung einer rotbraunen Verbindung.

2,6-Diacetylamino-(3,5?)-dibromphenol

Man versetzte 1 g 2,6-Diacetylaminophenol in 5 g Eisessig mit 2,45 g Brom, wobei das Gemisch unter Erwärmung homogen wurde. Nach einer Stunde fiel das Dibromderivat auf Zusatz von Wasser krystallinisch aus, 1,1 g. Aus Eisessig schieden sich kleine, farblose Prismen vom Schmp. 208° ab. Ist im allgemeinen schwer löslich.

5,412 mg Subst.: 6,52 mg CO_2, 1,49 mg H_2O. — 0,1074 g Subst.: 7,1 ccm N (20°, 751 mm). — 0,092 g Subst.: 0,0908 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_3N_2Br_2$	Ber. C 32,79	H 2,73	N 7,65	Br 43,67
	Gef. „ 32,85	„ 3,08	„ 7,61	„ 43,90

Wandte man bei dem Versuche nur 1 Mol. Halogen an, so ließ sich ein Monobromderivat vom Schmp. 215° unter Zersetzung isolieren (ber. Br. 27,84, gef. Br 28,15).

Einwirkung von überschüssigem Brom auf 2,6-Diacetaminophenol

0,7 g 2,6-Diacetaminophenol in 5 g Eisessig wurden mit 2,8 g Brom versetzt, worauf Lösung erfolgte; beim Erwärmen schied sich allmählich eine orangegelbe Verbindung aus, 1,8 g. Sie ließ sich nicht umkrystallisieren, schmilzt gegen 161—163° unter Zersetzung und ist eine dem aus 2,4-Diacetaminophenol und überschüssigem Brom erhaltenen Additionsprodukt analoge Verbindung.

6-Acetylamino-3,4,5-tribrom-2,1-äthenylaminophenol

1 g des Additionsproduktes wurde mit 20 ccm Natriumacetatlösung behandelt. Die Substanz wurde zuerst tief carminrot, dann bräunlichweiß; es wurde noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, 0,7 g. Aus Eisessig krystallisierten farblose Nadeln vom Schmp. 226°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzol, nicht löslich in Alkali.

0,1077 g Subst.: 6,1 ccm N (18°, 748 mm). — 0,0919 g Subst.: 0,1213 g AgBr.

$C_{10}H_7O_2N_2Br_3$	Ber. N 6,56	Br 56,21
	Gef. „ 6,54	„ 56,17

2,6-Diacetaminochinon

0,5 g 2,6-Diacetaminophenol wurden in 5 g mit Eis gekühlte starke Salpetersäure eingetragen. Die Substanz geht mit tiefrotbrauner Farbe in Lösung; nach kurzer Zeit ließ sich das Chinon durch Eingießen in Eiswasser isolieren. Orangefarbige Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 270° unter Zersetzung.

5,09 mg Subst.: 10,03 mg CO_2, 2,09 mg H_2O. — 0,0688 g Subst.: 7,45 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2$	Ber. C 54,05	H 4,5	N 12,6
	Gef. „ 53,73	„ 4,59	„ 12,55

Die Substanz löst sich in Alkali mit brauner Farbe. Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure wird mit wenig Wasser tiefviolett. In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwer löslich. In Alkohol und Anilin bildet sich ein blauschwarzes Anilid vom Schmp. 202°.

2,4,6-Triacetylaminophenol

Die Substanz ließ sich einfacher als nach E. Bamberger erhalten durch Zusatz von 15 g Essigsäureanhydrid zu 9 g Triaminophenolchlorhydrat und 18 g Natriumsulfit in 140 g Wasser, 9,6 g. Durch Krystallisation aus Wasser wurde die Verbindung in farblosen Prismen vom Schmp. 265° gewonnen. Bei der Einwirkung von Brom konnten keine Halogenderivate isoliert werden.

Überführung in 2,6-Diacetaminochinon

2 g Triacetaminophenol wurden in 10 g Salpetersäure (1,5) langsam eingetragen. Die Substanz löste sich mit tiefblauer

Farbe, die dann in Rotbraun überging. Nach vorsichtigem Erwärmen wurde mit Wasser verdünnt, wobei 2,6-Diacetaminochinon ausfiel, 1,2 g. Aus Eisessig schieden sich verwachsene orangefarbige Nadeln vom Schmp. 270° (unter Zersetzung) ab. Die Verbindung war identisch mit dem aus 2,6-Diacetaminophenol erhaltenen 2,6-Diacetaminochinon.

Einwirkung von Brom auf 2,4-Diacetamino-6-nitrophenol

In Anlehnung an die Angaben des D.R.P. 191549 wurden 4 g 2,4-Diacetaminophenol in Wasser und verdünnter Schwefelsäure suspendiert und langsam unter Umschütteln eine Lösung von 4 g Natriumnitrit hinzugegeben. Die Umsetzung erfolgte alsbald. Aus Wasser wurden orangefarbene Nadeln der 6-Nitroverbindung vom Schmp. 215° erhalten.

0,1003 g Subst.: 14,7 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{10}H_{11}O_5N_3$ Ber. N 16,59 Gef. N 16,63

Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol.

1 g 2,4-Diacetamino-6-nitrophenol wurden in 10 g Eisessig eingetragen und 2 g Brom zugegeben, worauf Lösung erfolgte. Nach einer $^1/_2$ Stunde wurde durch Wasser 2-Acetamino-3,5,6-tribromchinon ausgeschieden (1,7 g), welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mit der oben beschriebenen Verbindung identisch war.

Wurde derselbe Ansatz unter Zugabe von 4 Teilen Brom eine $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, später mit Wasser versetzt, so ließ sich durch Umkrystallisieren aus Ligroin in guter Ausbeute Tetrabromdiketo-R-penten erhalten.

Bromierung des 2,4-Dinitro-3-aminophenol (Kätzel)

Acetanilid wurde in Dinitroanilin übergeführt und dieses mittelst Cyankalium in 2,4-Dinitro-3-aminophenol.[1])

2,4-Dinitro-3-amino-6-bromphenol

0,3 g davon wurden in 3 g Eisessig suspendiert und mit 0,3 g Brom versetzt. Da keine völlige Lösung erfolgte, er-

[1]) Lippmann u. Fleissner, Monatsh. 7, 95 (1886); Ladenburg, Ber. 17, 148 (1884); Pinnow u. Wiskott, Ber. 32, 900 (1899).

wärmte man noch 4 Stunden auf dem Wasserbade, ohne daß die Substanz ganz verschwand. Die beim Stehen abgeschiedene Verbindung wurde durch Extraktion mit Chloroform vom Ausgangsmaterial befreit und aus etwa 70 prozent. Essigsäure krystallisiert, wobei lange gelbe Nadeln vom Schmp. 148° erhalten wurden. Das Bromderivat ist in Essigester und warmem Alkohol leicht löslich, schwer in Benzol.

0,0678 g Subst.: 8,9 ccm N (18°, 744 mm). — 0,0856 g Subst.: 0,0583 g AgBr.

$C_6H_4O_5N_3Br$	Ber. N 15,15	Br 28,75
	Gef. „ 15,07	„ 28,98

Als 0,3 g 2,4-Dinitro-3-aminophenol in 3 g Eisessig mit 2 g Brom versetzt wurden, ging die Substanz unter Erwärmung in Lösung und nach vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade krystallisierte beim Stehen Bromanil aus, welches aus Eisessig rein erhalten wurde. Ein Teil des Materials war unverändert geblieben.

Die Diacetylverbindung des 2,4-Dinitro-3-amino-bromphenols, mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure erhalten, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Rhomboedern vom Schmp. 161° (ber. N 11,79, gef. N 11,74).

Die Monoacetylverbindung entstand aus dem Diacetylkörper durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung und Ansäuern der gelborangefarbigen Flüssigkeit und krystallisiert aus Essigsäure in schwachgelben Nadeln vom Zersetzungsp. 221° (ber. N 13,13, gef. N 13,09).

Überführung des 2,4-Dinitro-3-amino-6-bromphenols in 2,4-Dinitro-6-brom-1,3-resorcin

0,7 g 2,4-Dinitro-3-amino-6-bromphenol wurden in 10 g konz. Schwefelsäure gelöst, vorsichtig etwas Wasser zugegeben und bei niedriger Temperatur diazotiert. Am anderen Tage verdünnte man mit Wasser und erhitzte bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade. Die nach dem Erkalten neben Harz ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Eisessig krystallisiert und schmolzen bei 89°, 0,4 g.

0,0712 g Subst.: 6,2 ccm N (20°, 750 mm). — 0,0547 g Subst.: 0,0369 g AgBr.

$C_6H_5O_6N_2Br$	Ber. N 10,04	Br 28,67
	Gef. „ 10,01	„ 28,71

Dieselbe Verbindung entstand auch durch Eintragen des Dinitroaminobromphenols in konz. Salpetersäure (1,5), wobei dieses sich mit tiefroter Farbe löste; nach vorsichtigem Verdünnen mit Wasser fiel ein brauner Niederschlag aus, der aus Eisessig dieselben Nadeln lieferte.

Überführung des 2,4-Dinitro-3-amino-6-bromphenols in Styphninsäure (Trinitroresorcin)

Die bromhaltige Substanz wurde mit Salpetersäure (1,42) auf dem Wasserbade erwärmt, wobei alsbald Lösung erfolgte. Nach einiger Zeit trat lebhafte Reaktion ein und es schieden sich in der Hitze gelbe Nadeln ab, die aus Wasser krystallisierten, bei 174° schmolzen und sich als Styphninsäure erwiesen.

Bromierung des 2,6-Dinitro-4-acetaminophenols

Die Dinitroverbindung wurde nach Meldola und Stephens aus je 2 g p-Aminophenol dargestellt. Eine Einwirkung des Broms fand erst bei Anwendung eines Überschusses statt.

0,8 g Dinitroacetaminophenol wurden in 8 g Eisessig mit 3 g Brom 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach einigem Stehen abfiltrierten Krystalle wurden erst aus Eisessig, dann aus Benzol krystallisiert und ergaben reines Bromanil. Tetrabromdiketo-R-penten konnte in der Mutterlauge nicht nachgewiesen werden.

Brom und 2,5-Dinitrohydrochinon (Hemmer)

Versetzt man die Suspension von Dinitrohydrochinon in Essigsäure mit Brom-eisessig, so erfolgt zunächst Lösung und nach einigen Stunden Abscheidung eines krystallinischen gelben Niederschlages. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurde Bromanil erhalten.

Bromierung von 2,3,5-Trinitro-4-acetylaminophenol und -4-aminophenol (Kätzel)

Als nach Meldola und Hay[1]) 2-Nitroacetaminophenol in

[1]) Journ. Chem. Soc. **95**, 1381 (1909); Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1051.

14 ccm Salpetersäure unter Kühlung eingetragen wurden, entstand nicht, wie angegeben, eine Dinitroverbindung, sondern das mit anderen Angaben übereinstimmende gelbe Trinitroderivat, dessen Schmelzpunkt nach der Krystallisation aus Essigsäure zu 171° gefunden wurde. Die Literaturangabe 178—179° konnte auch beim Nacharbeiten anderer Vorschriften nicht bestätigt werden.

0,1575 g Subst.: 0,1940 g CO_2, 0,0347 g H_2O. — 0,0653 g Subst.: 10,95 ccm N (21°, 754 mm).

$C_8H_6O_8N_4$	Ber. C 33,56	H 2,11	N 19,59
	Gef. „ 33,59	„ 2,47	„ 19,31

Die charakteristische von Meldola angegebene Doppelverbindung mit β-Naphthol vom Schmp. 181° wurde erhalten.

0,3 g Trinitroacetylaminophenol wurden in 3 g Eisessig suspendiert und mit 0,3 g Brom versetzt; beim Erwärmen auf dem Wasserbade ging die Substanz in Lösung. Nach $2^1/_2$ Stdn. wurde erkalten gelassen, worauf sich beim Stehen über Nacht orangefarbene Krystalle abschieden; aus Eisessig wurden gelbe Blättchen erhalten, die bei 170° explodierten. Im Filtrate war nur Harz. Bei einem zweiten Versuche entstanden aus 0,7 g 0,05 g explosiver Körper. Besser war die Ausbeute, wenn man von dem acetylfreien 2,3,5-Trinitro-4-aminophenol ausging, welches durch 20 Minuten langes Erhitzen der Acetylverbindung in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten wurde.

5-Brom-2-nitro-1,4-chinonazid (VIII)

0,9 g 2,3,5-Trinitro-4-aminophenol wurden mit 7 g Eisessig und 0,6 g Brom 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon in der Wärme begann die Abscheidung von Krystallen, die nach dem Erkalten filtriert wurden, 0,35 g. Aus Eisessig erhielt man gelbbraune Nadeln, welche gegen 186° verpufften. Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich und wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure nicht verändert.

0,0442 g Subst.: 6,65 ccm N (18,5°, 753 mm). — 0,0729 g Subst.: 0,0566 g AgBr.

$C_6H_2O_3N_3Br$	Ber. N 17,23	Br 32,77
	Gef. „ 17,45	„ 33,04

Die Substanz scheint mit der aus der Acetylverbindung erhaltenen nicht identisch zu sein; sie ergab, wie jene, durch Kupplung mit β-Naphthol einen roten Farbstoff; ferner erfolgte nach Lösung in konz. Salzsäure und Zugabe von Kupferchlorürlösung starke Gasentwicklung, die durch Erwärmen vervollständigt wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig entstanden Nadeln vom Schmp. 80°, während der in gleicher Weise aus der Acetylverbindung erhaltene Körper bei 122° schmolz.

0,9 g Trinitroacetylaminophenol mit 9 g Eisessig und 2,7 g Brom $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, schieden nach dem Erkalten gelbe Blättchen von Bromanil ab.

Einwirkung von Brom auf 2-Acetamino- und 2-Amino-3,5,6-trinitrophenol

2-Acetamino-3,5,6-trinitrophenol wurden durch Eintragen von 2-Acetamino-5-nitrophenol in Salpetersäure (1,4) erhalten. Die mit Wasser ausgefällte Substanz krystallisierte aus Benzol in hellgelben Blättchen vom Schmp. 151°; leicht löslich in Soda mit roter Farbe.

0,0681 g Subst.: 11,4 ccm N (19°, 754 mm).

$C_8H_6O_8N_4$ Ber. N 19,58 Gef. N 19,41

0,2 g Trinitroverbindung wurden in 1,5 g Eisessig mit 0,5 g Brom versetzt, wobei Umsetzung unter Gasentwicklung erfolgte. Beim Stehen schied sich in geringer Menge eine gelbe Substanz ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 218° unter Zersetzung schmolz und bromhaltig war; sie wurde nicht näher untersucht.

1,5 g 2-Amino-3,5,6-trinitrophenol (erhalten durch kurzes Erwärmen der Acetylverbindung mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Eingießen in Wasser und Krystallisation aus Benzol, explodiert gegen 167°) in 7,5 g Eisessig wurden mit 1,85 g Brom versetzt. Es erfolgte Lösung unter Erwärmung des Gemisches und kurz darauf Krystallisation, 0,75 g. Durch Aufnehmen in heißem Eisessig und Zugabe von Wasser wurde die Substanz in gelben Nadeln erhalten, die bei 180° explodieren. Auch bei Anwendung von mehr Brom wurde dieselbe Verbindung gewonnen. Sie ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Benzol, Wasser, Äther. Aus den Analysen ließ sich keine Formel aufstellen, doch deuten sie darauf

hin, daß eine ähnliche Reaktion vorgegangen war, wie bei der oben beschriebenen Einwirkung von Brom auf 2,3,5-Trinitro-4-aminophenol. Das beweist auch das Verhalten der alkoholischen Lösung gegen alkalisches β-Naphthol, wobei eine kirschrote Farbstoffbildung erfolgte.

Brom und 4-Nitro-2-acetaminophenol (Kätzel und Zambalos)

1 g 4-Nitro-2-aminophenol, dargestellt nach Post[1]) wurden in 5 g Eisessig gelöst und in der Wärme 2 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen ließ man abkühlen und krystallisierte die ausgeschiedene Substanz aus starker Essigsäure um. Farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt 267°. Mäßig leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol, in Natronlauge gelb, beim Erwärmen braunorange (ber. N 14,29, gef. N 14,30).

2-Acetamino-4-nitro-6-bromphenol

0,5 g Nitroacetaminophenol wurden in 4 g Eisessig suspendiert und mit 0,5 g Brom versetzt. Die Reaktion setzt alsbald ein; beim Erwärmen erfolgt langsam Lösung und beim Erkalten wieder Krystallisation. Die Substanz scheidet sich aus Eisessig oder viel Wasser in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkte 206° (unter Zersetzung) ab und erwies sich als identisch mit der in folgender Weise erhaltenen Verbindung.

2,5 g 2,4-Dinitrophenol wurden mit 12 g Eisessig und 5 g Brom 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach 24 Stunden abfiltrierten Krystalle zeigten den Schmp. 118–119° des reinen 6-Brom-2,4-dinitrophenols. Die Reduktion zum 6-Brom-4-nitro-6-aminophenol erfolgte sehr schwierig erst nach mehrfachem Behandeln der mit starkem Ammoniak und etwas Schwefel versetzten alkoholischen Lösung und Kochen, worauf sich das Ammoniumsalz krystallinisch abschied. Die freie Verbindung, aus Wasser umkrystallisiert, zeigte den Schmp. 162°.

Durch Behandeln mit Eisessig und Essigsäureanhydrid wurde die Acetylverbindung gewonnen, die, aus viel Wasser krystallisiert, bei 206° schmolz, wie oben.

---

[1]) Ann. Chem. **205**, 72 (1880).

0,0852 g Subst.: 7,55 ccm N (20,5°, 752 mm).

$C_8H_7O_4N_2Br$ Ber. N 10,19 10,20

Durch starke Salpetersäure wurde die Substanz entweder nicht angegriffen oder es konnte nichts Faßbares erhalten werden.

3,5,6-Tribrom- 2-amino-1-chinon-4-dibromid(?) (IX)

0,3 g 6-Brom-4-nitro-2-acetaminophenol wurden mit 3 g Eisessig und 1,5 g Brom 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Lösung erfolgte und die braune Färbung sich nach Orangegelb aufhellte. Beim Stehen über Nacht schied sich wenig Substanz ab (Mutterlauge A), welche aus Benzol in fast farblosen Nädelchen krystallisierte und bei 216° unter Zersetzung schmolz.

Die Mutterlauge A wurde mit der doppelten Menge Wasser versetzt, worauf sich beim Stehen Harz neben Krystallen abschied. Diese erwiesen sich nach dem Umlösen aus Eisessig und dann aus Ligroin als Tetrabromdiketo-R-penten. Das Harz enthielt noch etwas der Verbindung vom Schmp. 216°.

Die beste Ausbeute an dieser Substanz, dem Chinondibromid, wurde erhalten, als 0,6 g Bromnitroacetaminophenol in 5 g Eisessig mit 1,6 g Brom (4 Mol.) 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurden, 0,3 g. Da bei Anwendung von mehr Halogen im wesentlichen nur Tetrabromdiketo-R-penten gewonnen wird, so hat das Chinondibromid den Charakter eines Zwischenproduktes. Es konnte auch durch Bromieren des 4-Nitro-2-acetaminophenols mit reichlichen Mengen Halogen erhalten werden, und zwar durch 4 stündiges Erhitzen in dem zehnfachen Gewicht Eisessig mit 7 Mol. Brom.

Die aus Benzol wiederholt krystallisierte und bei 120° getrocknete Substanz lieferte folgende Zahlen.

14,59 mg Subst.: 8,14 mg CO_2, 0,65 mg H_2O. — 5,85 mg Subst.: 0,125 ccm N (23°, 761 mm). — 0,0581 g Subst.: 0,1076 g AgBr.

$C_6H_2ONBr_5$	Ber.	C 14,29	H 0,40	N 2,78	Br 79,05
	Gef.	„ 15,20	„ 0,50	„ 2,47	„ 78,82

Die Verbindung ist in verdünnter Natronlauge löslich und gibt mit stärkerer Lauge ein gelbrotes Salz. Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird sie nicht alsbald verändert, sondern kann mit Wasser wieder ausgefällt

werden, auch durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure wird sie nicht angegriffen. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, auch in Alkohol, Toluol und Essigester, schwer in Äther und Ligroin.

Ein Acetylderivat wurde durch Erhitzen von 0,6 g des Chinondibromids mit 3 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure zum Sieden erhalten. Beim Erkalten schied sich ein farbloser Niederschlag ab, der aus Eisessig in feinen Nädelchen vom Schmp. 208° krystallisierte. Die Substanz wurde im Exsiccator getrocknet, sie ist leicht löslich in Essigester, schwerer in Alkohol, Äther, Ligroin.

10,54 mg Subst.: 6,78 mg CO_2, 0,86 mg H_2O. — 6,66 mg Subst.: 0,135 ccm N (22°, 749 mm). — 0,0568 mg Subst.: 0,0974 g AgBr.

$C_8H_4O_2NBr_5$	Ber. C 17,59	H 0,74	N 2,57	Br 73,23
	Gef. „ 17,54	„ 0,91	„ 2,26	„ 72,98

Bromierung des 2-Acetamino-4,6-dinitrophenols (Hemmer und Zambalos)

Das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Eisessiglösung von Pikraminsäure erhaltene Acetaminodinitrophenol[1]) entstand auch, als 0,5 g 2-Acetaminophenol in 10 g Salpetersäure (1,4) suspendiert wurden. Die Substanz ging nach einer Stunde in Lösung und das mit Wasser isolierte Präparat wurde aus heißem Wasser rein erhalten.

Die Verbindung wurde erst angegriffen, als sie mit überschüssigem Halogen in Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach dem Erkalten versetzte man mit Wasser bis zur Trübung, worauf sich bis zum anderen Tage ein gelblicher Niederschlag neben Harz abgesetzt hatte. Die mit Natriumacetatlösung gut verrührte Substanz wurde verschiedentlich aus Eisessig und dann mehrere Male aus Ligroin krystallisiert, wobei schließlich reines Tetrabromdiketo-R-penten vom Schmp. 142—143° erhalten wurde. Bei einigen Versuchen wurde die Substanz sofort aus Ligroin mit dem richtigen Schmelzpunkte gewonnen.

0,0422 g Subst.: 0,0773 g AgBr.

$C_5O_2Br_4$	Ber. Br 77,75	Gef. Br 77,95

[1]) Meldola u. Wechsler, Chem. Zentralbl. 1900, II, 1207.

2-Acetamino-5-nitrophenol (Zambalos)

Nach Ladenburg wurde o-Aminophenol mit Essigsäureanhydrid in die Äthenylverbindung übergeführt, diese nitriert und daraus 5-Nitro-2-aminophenol erhalten.

2,5 g 2-Amino-5-nitrophenol wurden in 50 ccm Wasser heiß gelöst, rasch abgekühlt und mit 7,5 g Essigsäureanhydrid versetzt, worauf die Umwandlung begann, welche schließlich durch 5 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt wurde. Fast farblose Blättchen aus Wasser vom Schmp. 258—259°; ist im allgemeinen leicht löslich, schwer in Äther und Benzol, in Alkali mit roter Farbe löslich (ber. N 14,33, gef. N 14,35).

Die Überführung in die Trinitroverbindung und die Einwirkung von Brom auf diese Substanz und ihre Acetylverbindung ist schon behandelt.

Diazotierung von 2-Amino-3,5,6-trinitrophenol (3,5,6-Trinitro-1,2-chinonazid)

1 g 2-Amino-3,5,6-trinitrophenol wurden in 15 g konz. Schwefelsäure gelöst, mit wenig Wasser tropfenweise versetzt und allmählich mit 0,3 g Natriumnitrit. Nach kurzem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, worauf sich eine gelbe Substanz (1,05 g) bildete, die aus Benzol mit Krystallösungsmittel sich ausschied, welches bei 100° entwich; sie ist sehr explosiv.

0,0593 g Subst.: 13,9 ccm N (18°, 755 mm).

$C_6HO_7N_5$ Ber. N 27,45 Gef. N 27,33

Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform, in Alkali mit dunkelrotbrauner Farbe. Die alkalische Lösung gibt mit β-Naphthol eine tiefviolettrote Färbung und Krystallisation.

Wurde die wasserhaltige Diazolösung mit 4—5 Teilen Alkohol längere Zeit gekocht, so schied sich nach dem Eindunsten des Alkohols ein Öl ab, welches bei längerer Berührung mit Wasser gelbe Krystalle vom Schmp. 121—122° lieferte. Für 2,3,5-Trinitrophenol ist 119—120° angegeben.

3(?)-Äthoxy-5,6-dinitro-1,2-chinonazid

Als 0,7 g 3,5,6-Trinitro-1,2-chinonazid mit 14 g Alkohol 20 Minuten erhitzt wurden, wobei die Substanz in Lösung ging,

krystallisierten beim Stehen gelbe Blättchen (0,5 g) aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 166° unter Zersetzung schmelzen. Bei raschem Erhitzen explodiert die Substanz. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, schwer in Äther, Wasser und Ligroin.

0,0952 g Subst.: 18,2 ccm N (18°, 747 mm).

$C_8H_8O_6N_4$ Ber. N 22,05 Gef. N 22,04

Die Verbindung löst sich in Natronlauge schwer mit gelber Farbe, durch Kupplung mit alkalischer β-Naphthollösung erhält man einen tiefkirschroten Farbstoff.

Brom und 2,5-Acetaminonitrohydrochinon, 2-Acetamino-5,6-dibromchinon (Hemmer u. Zambalos)

0,5 g Acetaminonitrohydrochinon[1]) wurden in 5 g Eisessig suspendiert und 2 Mol. Brom-eisessig zugegeben. Beim Umschütteln ging die Substanz nur teilweise in Lösung und es entstand allmählich ein orangegelber Brei; als nach einer Stunde die Farbe sich nicht weiter änderte, wurde filtriert und das Präparat aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert, wobei Prismen oder Nadeln vom Schmp. 213° erhalten wurden.

0,1554 g Subst.: 6,25 ccm N (23°, 746 mm).

$C_8H_5O_3NBr_2$ Ber. N 4,33 Gef. N 4,55

Die Verbindung ist identisch mit der aus 2,4-Diacetamino-5,6-dibromphenol durch Oxydation erhaltenen. Die dort erwähnte leichte Überführbarkeit in Tetrabromdiketo-R-penten, konnte, wenn auch nicht ganz so glatt, mit dem Acetaminonitrohydrochinon ausgeführt werden. Die nach 24 Stunden durch Eingießen in Wasser und Stehen ausgeschiedene Substanz ließ sich nach der Behandlung mit Natriumacetatlösung durch Krystallisation aus Ligroin rein erhalten.

2-Acetaminotribromchinon

Als Zwischenprodukt läßt sich das Tribromderivat in folgender Art erhalten. Zu 1 g Acetaminonitrohydrochinon, welches in 10 ccm Eisessig fein verteilt ist, wurde 1 g Brom in 2 g Eisessig gegeben und zunächst geschüttelt. Wenn die Farbänderung nach gelb nicht weiter zunimmt und sich Krystalle abzuscheiden beginnen, wird schnell abgesaugt und das

[1]) Vgl. erste Arbeit: Chinonbildung aus Nitroacetaminohydrochinon S. 208.

Filtrat stehen gelassen. Es bilden sich wieder Krystalle, leichter auf Zugabe von Wasser. Aus Eisessig oder Benzol krystallisieren gelbe Nadeln, welche bei 189—190° unter Gasentwicklung schmelzen. In Alkali löst sich die Verbindung blaugrün unter Veränderung.

0,1154 g Subst.: 3,85 ccm N (19°, 748 mm). — 0,2021 g Subst.: 0,2833 g AgBr.

$C_8H_4O_3NBr_3$	Ber. N 3,48	Br 59,40
	Gef. „ 3,83	„ 59,65

Hexaacetyl-2,5-diaminophentetrol (Rottsahl)

Hat man nach Nietzki und Benkiser[1]) Nitronilsäure durch vollständige Reduktion in 2,5-Diaminotetraoxybenzol übergeführt, so kann man die Ausfällung des Zinns unterlassen und das nach dem Erkalten ausgeschiedene salzsaure Salz verwenden. Wird dieses in Wasser gelöst, mit Natriumacetat vorsichtig bis zur beginnenden Ausfällung abgestumpft und Essigsäureanhydrid zugesetzt, so scheidet sich bald eine Acetylverbindung ab, die auffallenderweise 6 Acetylgruppen enthält; sie ist schwer löslich und krystallisiert aus viel Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 216° unter Zersetzung.

2,80 mg Subst.: 5,203 mg CO_2, 1,20 H_2O. — 4,046 mg Subst.: 0,220 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{18}H_{20}O_{10}N_2$	Ber. C 50,9	H 4,75	N 6,60
	Gef. „ 50,7	„ 4,79	„ 6,24

2,5-Diacetaminodioxychinon

Wird die Hexaacetylverbindung mit 5 Mol. Brom auf dem Wasserbade erhitzt, so erfolgt Lösung und nach längerer Einwirkung dunkle, krystallinische Abscheidung. Die schwer lösliche Verbindung krystallisierte aus Eisessig in rotbraunen Blättchen, welche bis 280° nicht schmolzen. In Natronlauge erfolgt Lösung mit roter Farbe und dann Abscheidung des hellrotbraunen Salzes. Die Analyse ergab, daß lediglich Oxydation zu 2,5-Diacetaminodioxychinon stattgefunden hatte, welches auch durch Luftoxydation der alkalischen Lösung der Acetylverbindung erhalten werden kann.[2])

4,165 mg Subst.: 7,203 mg CO_2, 1,458 mg H_2O. — 3,825 mg Subst.: 0,363 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{10}H_{10}O_6N_2$	Ber. C 47,2	H 3,97	N 11,0
	Gef. „ 47,2	„ 3,92	„ 10,9

[1]) Ber. 18, 500 (1885). [2]) Nietzki u. Schmidt, Ber. 21, 1852 (1888).

Bromierung des 3,4-Diacetaminophenols, 3,4-Diacetamino-6-bromphenol

Bei 1—2 tägigem Stehen von 0,5 g 3,4-Diacetaminophenol, welches nach Kehrmann und Gauhe[1]) dargestellt war, mit einem Mol. Brom-eisessig ging die Substanz allmählich in Lösung, während sich gleichzeitig das Derivat abschied. Es ist ein bromwasserstoffsaures Salz, welches sich mit Wasser zunächst löst, dann scheidet sich die freie Verbindung ab, die aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Zersetzungsp. 258° krystallisiert. Auch in Aceton löst sich die Substanz, schwer in Benzol, Essigester, Ligroin.

4,862 mg Subst.: 0,395 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N_2Br$ Ber. N 9,77 Gef. N 9,46

3,4-Diacetamino-2,6-dibromphenol

Führt man denselben Ansatz mit 2 Mol. Brom-eisessig durch, so erhält man eine Substanz, welche nach dem Behandeln mit Wasser aus Alkohol fast farblose Krystalle vom Schmp. 223° unter Zersetzung bildet.

4,55 mg Subst.: 0,298 ccm N (16°, 753 mm). — 0,0385 g Subst.: 0,040 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_3N_2Br_2$ Ber. N 7,63 Br 43,7
Gef. „ 7,66 „ 44,2

2-Methyl-5,7-dibrom-6-oxybenzimidazol (V)

1 g 3,4-Diacetylaminophenol wurden mit einem Überschusse von Brom (5 Mol.) auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem alles gelöst war, wurde das Erhitzen noch eine Stunde fortgeführt. Das nach zweitägigem Stehen abgeschiedene Produkt war das bromwasserstoffsaure Salz des Benzimidazols, welches durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Ausfällen mit Bromwasserstoff rein und einheitlich erhalten wurde. Die freie Verbindung fiel mit Natriumacetatlösung in grünlichen Flocken aus, krystallisierte aber nicht. Durch Einwirkungen von Chromsäure, Salpetersäure und starkem Alkali erfolgte keine Änderung.

11,71, 8,857 mg Subst.: 10,647, 8,07 mg CO_2, 1,912, 1,415 mg H_2O. — 5,603 mg Subst.: 0,346 ccm N (18°, 756 mm). — 0,0675 g Subst.: 0,0994 g AgBr.

---

[1]) Ber. 31, 2404 (1898).

$C_8H_7ON_2Br_2$	Ber. C 24,8		H 1,82		N 7,24	Br 62,0
	Gef. „ 24,8	24,9	„ 1,83	1,79	„ 7,21	„ 62,6

3-Brom-2,6-diacetaminochinon

2,6-Dinitrohydrochinon wurde nach Nietzki-Preusser[1]) und Richter[2]) dargestellt und durch allmähliches Eintragen in die Reduktionsflüssigkeit reduziert. Nachdem die Lösung farblos geworden und erkaltet war, wurde das Salz durch Einleiten von Salzsäuregas abgeschieden, filtriert, nochmals in wenig Wasser gelöst und in derselben Weise gefällt.

Die Substanz läßt sich direkt acetylieren durch Lösen in 5 Teilen Wasser, Schütteln mit 2 Teilen Essigsäureanhydrid und Zugabe von gesättigter Natriumacetlösung, worauf sich die Acetylverbindung beim Reiben und Schütteln abschied. Sie krystallisiert aus Alkohol oder Methanol nach Zugabe von etwas schwefliger Säure und schmilzt bei 240° unter Zersetzung.

0,1668 g Subst.: 17,8 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ Ber. N 12,5 Gef. N 12,5

Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid das 2,6-Diacetaminochinon vom Schmp. 295°, welches sich auch durch Einleiten von Luft in die soda-alkalische Lösung in Form gelber Schlieren bildet.

Da das Hydrochinon auch durch Brom zunächst in Diacetaminochinon übergeführt wird, geht man am besten vom letzteren aus.

Zu der in 4 Teilen Eisessig gelösten Substanz wurde 1 Mol. Brom in Eisessig zugefügt, auf dem Wasserbade einige Zeit schwach erwärmt und der nach 2 Tagen abgeschiedene Niederschlag abfiltriert. Die Verbindung, 3-Brom-2,6-diacetaminochinon wurde aus Alkohol in rotbraunen Blättchen vom Schmp. 225° erhalten; sie löst sich auch gut in Eisessig. Mit Alkali entstand eine tiefrote Lösung, die alsbald nach Braun umschlug und beim Ansäuern rotviolett wurde.

0,1115 g Subst.: 9,3 ccm N (21,5°, 752 mm). — 0,1362 g Subst.: 0,0866 g AgBr.

$C_{10}H_9O_4N_2Br$	Ber. N 9,31	Br 26,6
	Gef. „ 9,58	„ 27,1

[1]) Ber. **11**, 470 (1878); **19**, 2247 (1886).

[2]) Ber. **46**, 3435 (1912).

Das zugehörige 3-Brom-2,6-diacetaminohydrochinon entsteht durch Verrühren der Substanz in wenig Eisessig, Zugabe von schwefliger Säure und Erwärmen auf 40—50°, wobei allmählich Entfärbung eintritt. Die ausfallende Substanz läßt sich aus verdünnter Essigsäure, der etwas schweflige Säure zugesetzt ist, in Nadeln vom Schmp. 198° (unter Zersetzung) erhalten.

0,1092 g Subst.: 9,1 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_2Br$ Ber. N 9,25 Gef. 9,45

3,5-Dibrom-2,6-diacetaminochinon

Die Verbindung entsteht unter den Bedingungen, welche bei o-Aminophenolderivaten stets die Bildung von Tetrabromdiketo-R-penten zur Folge hatten, nämlich durch mehrtägiges Stehen mit 5 Mol. Brom bei Zimmertemperatur. Die abgeschiedenen rotbraunen Nadeln krystallisierten aus Wasser und schmolzen bei 201°.

6,87 mg Subst.: 7,955 mg CO_2, 0,1471 H_2O. — 4,834 g Subst.: 0,304 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{10}H_8O_4N_2Br_2$	Ber. C 31,6	H 2,12	N 7,38
	Gef. „ 31,6	„ 2,39	„ 7,28

Das zugehörige Hydrochinon, wie vorhin dargestellt, schmolz bei 213° unter Zersetzung.

Aus der Mutterlauge des Bromierungsgemisches fielen beim Eingießen in Wasser geringe Mengen einer farblosen Substanz aus, die als Hexabromaceton erkannt wurde. Tetrabromdiketopenten konnte nicht nachgewiesen werden.

Bildung von Perbromaceton

Versetzte man 2,6-Diacetaminochinon mit einem reichlichen Überschuß von Brom-eisessig, so ging die Substanz unter Erwärmung in Lösung. Nach dem Abkühlen scheiden sich nach dem Eingießen in Wasser derbe, farblose Nadeln ab, welche aus Ligroin krystallisierten, bei 110° schmolzen und durchgängig leicht löslich waren, ausgenommen in Wasser. Beim Erwärmen mit Alkali entstand Bromoformgeruch. Die Substanz erwies sich auch durch Mischschmelzpunkt als Hexabromaceton.

10,59 mg Subst.: 2,65 mg CO_2, 0,14 mg H_2O. — 0,0725 mg Subst.: 0,1545 g AgBr.

C_3OBr_6	Ber. C 6,77	H —	Br 90,2
	Gef. „ 6,82	„ 0,15	„ 90,7

Bromierung von Nitroaminophentetrol

Das nach Nietzki und Benkiser[1]) dargestellte nitranilsaure Kalium wurde durch partielle Reduktion in der angegebenen Weise in Nitroaminophentetrol übergeführt.

Die Verbindung gab beim Stehen mit einem Mol. Brom in Eisessig ein gelbes Additionsprodukt, aus welchem durch Behandeln mit Natriumacetat und Erwärmen mit schwefliger Säure die regenerierte Substanz erhalten wurde.

Bei Anwendung von 5 Mol. Brom in der Wärme wurde einmal neben Bromammonium eine Substanz von der Formel $C_6H_3O_4NBr_2$ erhalten, welche aus wenig Wasser krystallisierte. Bei weiteren Versuchen wurde beim Arbeiten in konz. Lösung, längerem Erhitzen auf dem Wasserbade und Stehenlassen bis zur Krystallisation eine stickstofffreie Verbindung erhalten, deren wäßrige Lösung mit Natriumacetat bromanilsaures Salz (Dibromtetraoxybenzol) ergab, welches durch Vergleich identifiziert wurde (ber. Na 13,4, gef. Na 13,2). Auch die freie Verbindung ist analysiert worden. Nebenher bildete sich noch Perbromaceton, welches als Bromierungsprodukt der Bromanilsäure nachgewiesen ist, Bromoform und Bromammonium.

Pentaacetylnitroaminophentetrol

Durch Erwärmen von Nitroaminotetraoxybenzol mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid und $^1/_2$ Teil Natriumacetat auf 80° erfolgt Lösung. Mit Wasser wurde eine Acetylverbindung erhalten, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Benzol bei 194° schmolz.

3,629 mg Subst.: 0,216 ccm N (18°, 740 mm). — 3,802 mg Subst.: 0,228 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{16}H_{16}O_{11}N_2$	Ber. N 6,8	Gef. N 6,8	6,77

Bei späteren Versuchen wurde eine Substanz mit dem Schmp. 144° gewonnen, deren Stickstoffgehalt etwas niedriger war.

---

[1]) Ber. 18, 499 (1885).

Diacetylnitroaminophentetrol-

Beim Schütteln von einem Teil Nitroaminophentetrol mit 30 Teilen Wasser, Natriumacetat und 50 Teilen Essigsäureanhydrid verwandelten sich die violetten Nadeln in eine gelbe Acetylverbindung, die mit heißem Wasser behandelt und aus Alkohol krystallisiert wurde. Es resultierten hellgelbe, asbestähnliche Nadeln, welche sich gegen 208—210° dunkel färbten und gegen 214° leicht verpufften.

5,221 mg Subst.: 8,068 g CO_2, 1,683 g H_2O. — 3,784 mg Subst.: 0,319 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{10}H_{10}O_6N_2$	Ber. C 41,9	H 3,52	N 9,79
	Gef. „ 42,1	„ 3,61	„ 9,88

Die Substanz lieferte beim 8 stündigen Erhitzen mit Bromeisessig auf dem Wasserbade beim Stehen allmählich, wie die freie Verbindung, Bromanilsäure neben Bromammonium.

Brom und 3-Nitro-2-aminophenol

Diacetyl-o-aminophenol stellte man abweichend von Bamberger[1]) in folgender Weise her. Es wurden 10 g o-Aminophenol in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natriumacetat bis zur beginnenden Fällung versetzt und 20 g Essigsäureanhydrid zugegeben; die abgeschiedene Monoacetylverbindung wurde in 30 g 8 prozent. Natronlauge gelöst und mit 60 g Wasser verdünnt. Auf Zusatz von 10 g Essigsäureanhydrid entstand beim Schütteln eine milchige Trübung und dann Krystallisation des Diacetylkörpers. Die Substanz schied sich aus Alkohol mit wenig Tierkohle in farblosen Nadeln vom Schmp. 124,5° ab.

Die Nitrierung erfolgte nach der Vorschrift von Ingold und Ingold[2]), die Zerlegung des Rohproduktes nach einer, in bezug auf die Mengenverhältnisse geänderten Vorschrift von Neuberg und Phillips.[3])

22,5 g des acetylierten Nitroaminophenolgemisches wurden durch Kochen mit 75 ccm Salzsäure (1,16) verseift. Nach 45 Min.

---

[1]) Ber. **36**, 2050 (1902).
[2]) Journ. Chem. Soc. **1926**, I, 1320.
[3]) Journ. Chem. Soc. **1928**, 116.

wurde erkalten gelassen und die dunkle Lösung mit 130 bis 140 ccm einer 10 prozent. Natronlauge versetzt, worauf nach dem Erwärmen die gesamte Menge der 3-Nitroverbindung fast rein ausfiel, während das 5-Nitroderivat sich auf Zugabe von 70—80 ccm Lauge ebenfalls ziemlich rein abschied. Die Mutterlauge enthielt noch Nitroverbindung.

3-Nitrodiacetyl-2-aminophenol erhält man durch vorsichtiges Erhitzen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid, scheidet sich beim Erkalten aus und krystallisiert aus Alkohol. Schmp. 183°. Wird mit mehr Substanz die Reaktion lebhafter, so krystallisiert beim Erkalten die Äthenylverbindung aus, die aus Wasser krystallisiert und bei 125° schmilzt. Sie geht beim Stehen mit konz. Salzsäure in die Monoacetylverbindung über und gibt mit Natronlauge freies Nitroaminophenol.

2-Amino-3-nitro-6-bromphenol

Beim Erwärmen von 3-Nitro-2-aminophenol mit einem Mol. Brom-eisessig auf dem Wasserbade geht die Substanz allmählich in Lösung und es scheidet sich ein gelbbrauner Körper aus, der beim Behandeln mit Wasser rot wird. Man krystallisiert aus Wasser, dann aus Benzol, wobei der Schmelzpunkt auf 233° steigt.

4,766 mg Subst.: 0,494 ccm N (19°, 749 mm).

$C_6H_5O_3N_2Br$ Ber. N 12,0 Gef. 11,9

2-Amino-3-nitro-4,6-dibromphenol

Die Verbindung bildet sich beim Stehenlassen mit Bromüberschuß und scheidet sich allmählich gut krystallisiert ab; sie löst sich in verdünnter Natronlauge mit roter Farbe und fällt auf Zugabe von verdünnter Salzsäure wieder in gelben Flocken aus. Durch Krystallisieren aus verdünnter Essigsäure erhält man glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 182°, auch aus Toluol krystallisiert die Substanz.

4,43 mg Subst.: 0,35 ccm N (20,5°, 747 mm). — 3,753 mg Subst.: 0,293 ccm N (15°, 741 mm). — 0,0834 g Subst.: 0,1001 g AgBr.

$C_6H_4O_3N_2Br_2$ Ber. N 8,96 Br 51,2
Gef. „ 9,03, 9,02 „ 51,1

2-Dibrommethyl-4-nitro-5,6,7-tribrombenzoxazol und 2-Tribrommethyl-4-nitro-5,6,7-tribrombenzoxazol (VI)

3-Nitro-2-aminophenol wurde mit 6 Mol. Brom-eisessig auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung erhitzt und dann noch 16 Stunden. Nach mehrtägigem Stehen wurde von geringen Mengen Substanz abfiltriert, mit Wasser bis zur Trübung versetzt und wieder erwärmt, worauf beim Stehen Krystallisation erfolgte. Es wurde filtriert, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ein Teil der Substanz ging beim Ausziehen mit Ligroin in Lösung (A), der Rückstand krystallisierte aus Benzol, wurde durch wiederholtes Krystallisieren fast farblos und bildete Nadeln vom Schmelzpunkt 233°. Die gleiche Substanz wurde auch durch Bromieren des 3-Nitroäthenyl-2-aminophenols erhalten.

11,235, 10,12 mg Subst.: 6,882, 6,203 mg CO_2, 0,572, 0,45 mg H_2O. — 6,096 mg Subst.: 0,242 ccm N (19°, 754,5 mm). — 0,0152 g Subst.: 0,0249 g AgBr.

$C_8H_3O_3N_2Br_5$	Ber.	C 16,8	H 0,18	N 4,89	Br 69,8
	Gef.	„ 16,7, 16,7	„ 0,57, 0,50	„ 4,61	„ 69,7

Aus der Ligroinlösung A schied sich Substanz aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren farblos wurde und feine Nadeln vom Schmp. 172° bildete. Das gleiche Tribrommethyl-4-nitro-5,6,7-tribrombenzoxazol wurde durch zweitägiges Bromieren des 3-Nitrodiacetyl-2-aminophenols erhalten. Es schieden sich beim Stehen Krystalle ab, die zunächst aus Eisessig krystallisiert wurden, wodurch geringe Mengen einer roten, stickstofffreien Substanz in Wegfall kamen, und dann aus Ligroin, wodurch der Schmp. 172° erreicht wurde.

8,322, 5,181 mg Subst.: 4,536, 2,837 mg CO_2, 0,316, 0,30 mg H_2O. — 6,636 mg Subst.: 0,245 ccm N (20°, 752 mm). — 4,925 mg Subst.: 0,176 ccm N (18°, 751 mm).

$C_8O_3N_2Br_6$	Ber.	C 14,7	H —	N 4,30	Br 73,6
	Gef.	„ 14,9, 14,9	„ 0,43, 0,42	„ 4,27, 4,14	„ 72,6

Die Analysenzahlen der zwei Wasserstoffatome mehr enthaltenden Additionsprodukte weisen in beiden Fällen keine genügenden Differenzen auf.

Einwirkung von Anilin auf Tetrabromdiketocyclopenten

Nach Jackson und Flint, ferner nach Henle dargestellte Tetrabromdiketocyclopentene, zeigten mit einem von Zincke überlassenen Präparat und den im Laufe der Untersuchung erhaltenen Substanzen den gleichen Schmp. 142—143° und keine Depression des Mischschmelzpunktes.

0,3 g Tetrabromdiketo-R-penten wurden in 1 g Alkohol suspendiert und einige Tropfen Anilin zugefügt. Es erfolgte Lösung unter Erwärmung des Gemisches und beim Stehen krystallisierten gelbe Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 179,5° schmolzen (Zincke und Weishaupt 182°). In der Verbindung ist ein Bromatom des Ausgangsmaterials gegen den Anilinrest ausgetauscht.

4,5-Dibrom-2-dianilino-3-anil-1-ketopentamethylen

0,2 g Tetrabromdiketopenten wurden in 1 g Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Anilin versetzt, wobei ein Farbenumschlag nach Braun hin eintrat. Nach 2 Tagen hatten sich gelbe bis grünliche Krystalle abgeschieden, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol bei 261° unter Zersetzung schmolzen.

0,0685 g Subst.: 4,90 ccm N (18°, 765 mm). — 0,0632 g Subst.: 0,0469 g AgBr.

$C_{23}H_{17}ON_3Br_2$	Ber. N 8,21	Br 31,31
	Gef. „ 8,44	„ 31,58

Der gleiche Versuch mit 1 g Alkohol lieferte ein anderes Mal beim Stehen über Nacht zunächst die gelben Krystalle vom Schmp. 179,5° und nach 10 Minuten langem Erhitzen des Filtrates die Substanz vom Zersetzungsp. 261°.

Als schließlich Tetrabromdiketopenten in Eisessig gelöst und mit etwas Anilin versetzt, und am anderen Tage Wasser bis zur bleibenden Trübung zugefügt wurde, schied sich eine rote, amorphe Masse aus, die auch aus organischen Lösungsmitteln nicht krystallisierte, sondern wieder amorph ausfiel und nicht unter 300° schmolz, entsprechend den Angaben von Jackson nnd Flint.